



Luís Pedro de Mascarenhas Seixas

Licenciatura em Ciências de Engenharia e Gestão Industrial

**Desenvolvimento de uma metodologia
de aplicação para controlo de brancos
em ICP-MS**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia e Gestão Industrial

Orientador: Ana Sofia Matos, Professora Doutora, Faculdade de
Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Supervisor: Isabel Castanheira, Doutora, Instituto Nacional
de Saúde Dr. Ricardo Jorge

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Virgínia Helena Arimateia Campos Machado
Vogal(ais): Prof. Doutor José Fernando Gomes Requeijo
Prof. Doutora Ana Sofia Matos

Fevereiro 2014



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Luís Pedro de Mascarenhas Seixas

Licenciatura em Ciências de Engenharia e Gestão Industrial

**Desenvolvimento de uma metodologia
de aplicação para controlo de brancos
em ICP-MS**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia e Gestão Industrial

Orientador: Ana Sofia Matos, Professora Doutora, Faculdade de
Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Supervisor: Isabel Castanheira, Doutora, Instituto Nacional
de Saúde Dr. Ricardo Jorge

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Virgínia Helena Arimateia Campos Machado
Vogal(ais): Prof. Doutor José Fernando Gomes Requeijo
Prof. Doutora Ana Sofia Matos

Desenvolvimento de uma metodologia de aplicação para controlo de brancos em ICP-MS.

Copyright©: Luís Pedro Mascarenhas Seixas, Universidade Nova de Lisboa – Faculdade de Ciências e Tecnologia

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

À Professora Ana Sofia Matos, pelo empenho, dedicação e sobretudo pela força e constante apoio que me deu, para o desenvolvimento da dissertação.

À Supervisora Doutora Isabel Castanheira e à Sandra, pela disponibilidade e abertura que mostraram desde o início em todos os aspectos relacionados com o caso de estudo no INSA.

Ao colegas da TNB Expresso, em particular ao Tiago Lopes que mostrou total disponibilidade para que pudesse concluir a dissertação.

Aos meus colegas da Faculdade que de variadas maneiras me deram alento e força para concluir a dissertação.

À minha família por ter tornado tudo isto possível e exequível.

Por último mas não menos importante, à Andreia pela compreensão e conselhos que foram importantes ao longo deste percurso.

Resumo

O procedimento de controlo da qualidade tem acompanhado desde sempre os processos produtivos e analíticos, com a finalidade de garantir *outputs* válidos. Com o desenvolvimento e crescimento dos negócios, houve a necessidade de adaptar estes procedimentos, passando de um método em que se verificava peça a peça, amostra a amostra, para um método de avaliação da qualidade de uma amostra representativa de toda a população. Este método é denominado de controlo estatístico do processo (Statistical Process Control, SPC) e torna menos morosa e onerosa esta importante tarefa de análise. Apesar de ter tido origem no âmbito industrial, o SPC pode ser aplicado a todos os processos automatizados, como as análises laboratoriais. A ferramenta principal para realizar o controlo estatístico do processo é a carta de controlo.

Um dos grupos de processos analíticos laboratoriais de interesse, é a espectrometria atómica que agrega as valências de separação da cromatografia com a sensibilidade e selectividade na detecção, da espectroscopia atómica. Um dos avanços tecnológicos, de maior interesse, nesta área, prende-se com a introdução de sistemas de espectrómetros de massa com fonte indutiva de plasma (ICP-MS). A principal aplicação deste método está relacionada com a determinação do teor de elementos traço em matrizes com diferentes origens como alimentar, geológica ou humana.

Este trabalho visa desenvolver metodologias de aplicação para controlo dos valores dos brancos, obtidos no processo ICP-MS, recorrendo ao SPC e ANOVA. Numa primeira abordagem, pretende-se estimar os parâmetros do processo, média e desvio-padrão, através do SPC para calcular novos limites de quantificação e compará-los com os que vigoram. A segunda abordagem prende-se com a elaboração de cartas de controlo adequadas às características dos dados, que são identificadas com recurso à análise de variância. Em ambas as metodologias, o ponto de partida passa por um tratamento estatístico dos dados, recorrendo à análise de valores extremos e/ou *outliers*. Pretende-se, em termos gerais perceber algumas particularidades e características do método e conseguir apertar o limite de quantificação de forma a tornar mais rigoroso o método

O estudo é feito para um total de 11 elementos, utilizando uma variedade de 17 matrizes de alimentos e 3 tipos de brancos.

Palavras chave: SPC, ICP-MS, brancos, limite de quantificação, ANOVA

Abstract

Quality control procedures have always been alongside with production and analytical procedures, with the objective of assuring valid outputs. With the developing and growth of business, there was a need to adapt these procedures, evolving from a one-by-one analysis, to analysing a representative sample. This method is called Statistical Process Control (SPC) and makes this task less, time and money consuming. Although its origins are associated with industrial processes, SPC can be applied to all automatized processes, like laboratory analyses. The main tool to apply SPC is control charting.

One of the analytical processes of interest is atomic spectrometry, which adds separations and valences of chromatography to the sensitivity and selectivity in detection, of atomic spectroscopy. One of the most relevant advances in this area, consists in the introduction of inductively coupled plasma mass spectrometers (ICP-MS). The main application of this method is associated with determination of contents of trace elements in matrix with different origins like foodborne, geological or human.

This work, intends to develop application methodologies to control blank values, obtained in ICP-MS, with the aid of SPC and ANOVA. In a first approach, it's intend to estimate process parameters, mean and standard deviation, by SPC, to calculate new limits of quantification and compare them with ones in use. The second approach consists in elaborating appropriate control charts, depending on data characteristics, identified in analysis of variance. In both methodologies, the starting point consists in statistical treatment of data, analysing extreme and outlier values. Overall speaking the goal is to understand some particularities and characteristics of the method, and ensure the tightening of quantification limits to make the method more strict.

This study is applied to a total of 11 trace elements, using a variety of 17 food matrixes and 3 types of blanks

Keywords: SPC, ICP-MS, blanks, quantification limit, ANOVA

Índice

Capítulo I – Introdução	1
1.1 Enquadramento e Motivação.....	1
1.2 Objectivos	1
1.3 Estrutura da Disertação.....	2
Capítulo II – Enquadramento teórico	5
2.1 A espectrometria atómica.....	5
2.1.1 Introdução	5
2.1.2 Instrumentação	6
2.1.3 Preparação de amostras.....	7
2.1.4 Interferências	8
2.1.5 Ensaios de Brancos	8
2.1.6 Limites de Detecção e de Quantificação	11
2.2 Validação de métodos analíticos	12
2.2.1 Introdução	12
2.2.2 Selectividade.....	13
2.2.3 Modelo de calibração	14
2.2.4 Linearidade	14
2.2.5 Curva de Calibração	15
2.2.6 Gama de trabalho	16
2.2.7 Precisão	17
2.2.7.1 Repetibilidade.....	17
2.2.7.2 Reprodutibilidade.....	18
2.2.7.3 Precisão intermédia.....	18
2.2.8 Exactidão	18
2.2.9 Limites de Detecção e Quantificação	18
2.2.10 Incerteza da medição.....	20
2.2.11 Controlo da Qualidade	20
2.3 A variabilidade nos processos.....	21
2.4 O controlo estatístico do processo	22
2.4.1 Variação do Processo	22
2.4.2 Cartas de Controlo	23
2.4.2.1 Fase preparatória	25
2.4.2.2 Princípios.....	25
2.4.2.3 Recolha de dados.....	27
2.4.2.4 Tipos de Cartas de Controlo	27
2.4.3 Normalidade dos dados	31
2.4.3.1 Teste do Qui-Quadrado.....	31

2.4.3.2 Teste de Kolmogorov-Smirnov	32
2.5 Análise de variância	33
Capítulo III – Caracterização do caso de estudo e metodologia	37
3.1 Introdução.....	37
3.2 Material e métodos.....	39
3.2.1 Material e instrumentos utilizados.....	40
3.2.2 Reagentes e Padrões	40
3.2.3 Tratamento do material	40
3.2.4 Preparação de amostras.....	41
3.2.5 Digestão por microondas	41
3.2.6 Análise no ICP-MS.....	41
3.2.7 Leitura dos resultados.....	42
3.3 Metodologia proposta	43
3.3.1 Estimativa de parâmetros do processo pelo SPC	43
3.3.2 Implementação das cartas de controlo adequadas	44
Capítulo IV – Discussão e análise de resultados	47
4.1 Determinação dos parâmetros do processo	47
4.2 Estudo para implementação de cartas de controlo adequadas	51
4.2.1 Carta de controlo para dados com diferenças significativas	59
4.2.2 Carta de controlo para dados sem diferenças significativas	69
Capítulo V – Considerações finais	71
5.1 Conclusões.....	71
5.2 Recomendações para Trabalhos Futuros.....	73
Referências bibliográficas	75
Anexos.....	77
Anexo A - Tabela de constantes	77
Anexo B – Tabela de dados em bruto.....	80
Anexo C – Dados do estudo da estimativa dos parâmetros do processo	85
Anexo D – Dados do estudo para implementação de cartas de controlo adequadas.....	109

Índice de figuras

Figura 1.1 - Esquema ilustrativo da da estrutura da dissertação.....	3
Figura 2.1 - Esquema do instrumento ICP-MS	6
Figura 2.2 - Representação esquemática da metodologia ICP-MS (retirado de Technologies, A. (2005)	7
Figura 2.3 – Procedimento de digestão de amostras por microondas	9
Figura 2.4 – Metodologia de controlo do ICP-MS.....	10
Figura 2.5 - Classificação das zonas analíticas	11
Figura 2.6 - Processo de validação para a metodologia ICP-MS (adaptado de Millour et al., 2011)	13
Figura 2.7 - Diagrama de caixa	21
Figura 2.8 - Representação gráfica da carta de controlo.....	24
Figura 2.9 - Melhoria do processo devido à carta de controlo (retirado de (Montgomery, 2009)	24
Figura 2.10 - Delimitação das zonas para cumprimento das regras nas cartas de controlo.....	29
Figura 3.1 - Edifício principal da sede em Lisboa do INSA (retirada do sítio do INSA)	37
Figura 3.2 – Pirâmide de documentação	39
Figura 3.3 - Metodologia para estimativa dos parâmetros do processo	44
Figura 3.4 - Metodologia de análise das variâncias	45
Figura 4.1 - – Gráfico da série de dados completa do elemento As.....	47
Figura 4.2 - – Gráfico Box plot para o As.....	47
Figura 4.3 - – Gráfico iterado Box plot para o As.....	48
Figura 4.4 - Histograma e resultados de testes à Normalidade dos dados do As.....	48
Figura 4.5 - Carta das observações individuais X para os dados do As	49
Figura 4.6 - Carta das amplitudes móveis MR para os dados do As.....	50
Figura 4.7 - – Comparativo dos resíduos com os valores previstos para os dados do As.....	53
Figura 4.8 - – Comparativo dos valores Normais expectáveis com os resíduos dos dados do As	53
Figura 4.9 - – Histograma dos resíduos dos dados do As.....	54
Figura 4.10 - Diagrama síntese dos resultados do estudo não paramétrico de matrizes e brancos.....	59
Figura 4.11 - - Carta EWMAQ do 208Pb para $\delta = 0,5$	62
Figura 4.12 - - Carta EWMAQ do 208Pb para $\delta = 1$	63
Figura 4.13 - - Carta EWMAQ do 208Pb para $\delta = 1,5$	64
Figura 4.14 - - Carta EWMAQ do 52Cr para $\delta = 0,5$	66
Figura 4.15 - - Carta EWMAQ do 52Cr para $\delta = 1$	67
Figura 4.16 - - Carta EWMAQ do 52Cr para $\delta = 1,5$	68
Figura A.1 – Tabela para determinação do λ para $ARL_{Em\ controlo}$ reduzidos.....	77
Figura A.2 - Tabela para determinação do λ para respectivo $ARL_{Em\ controlo}$ elevados	77
Figura A.3 – Tabela para determinação de K para $ARL_{Em\ controlo}$ reduzidos	78
Figura A.4 - Tabela para determinação de K para $ARL_{Em\ controlo}$ elevados.....	78
Figura C.1 - Representação gráfica da série completa de dados para o 208Pb.....	85
Figura C.2 - Representação gráfica da série completa de dados para o 52Cr	85
Figura C.3 - Representação gráfica da série completa de dados para o Mn	85
Figura C.4 - Representação gráfica da série completa de dados para o Co.....	86
Figura C.5 - Representação gráfica da série completa de dados para o 60Ni	86
Figura C.6 - Representação gráfica da série completa de dados para o Cu.....	86
Figura C.7 - Representação gráfica da série completa de dados para o Zn	87
Figura C.8 - Representação gráfica da série completa de dados para o 77Se	87
Figura C.9 - Representação gráfica da série completa de dados para o Sr	87
Figura C.10 - Representação gráfica da série completa de dados para o 111Cd.....	88

Figura C.11 - Gráfico das médias para o elemento 208Pb.....	88
Figura C.12 - Gráfico das médias para o elemento 52Cr	89
Figura C.13 - Gráfico iterado das médias para o elemento 52Cr	89
Figura C.14 - Gráfico das médias para o elemento Mn	90
Figura C.15 - Gráfico iterado das médias para o elemento Mn	90
Figura C.16 - Gráfico das médias para o elemento Co.....	91
Figura C.17 - Gráfico das médias para o elemento Co.....	91
Figura C.18 - Gráfico das médias para o elemento Ni.....	92
Figura C.19 - Gráfico iterado das médias para o elemento Ni.....	92
Figura C.20 - Gráfico das médias para o elemento Cu.....	93
Figura C.21 - Gráfico iterado das médias para o elemento Cu	93
Figura C.22 - Gráfico das médias para o elemento Zn	94
Figura C.23 - Gráfico iterado das médias para o elemento Zn	94
Figura C.24 - Gráfico das médias para o elemento Se.....	95
Figura C.25 - Gráfico das médias para o elemento Sr	95
Figura C.26 - Gráfico iterado das médias para o elemento Sr	96
Figura C.27 - Gráfico das médias para o elemento 111Cd	96
Figura C.28 - Histograma para os dados do elemento 208Pb.....	97
Figura C.29 - Histograma para os dados do elemento 52Pb.....	97
Figura C.30 - Histograma para os dados do elemento Mn	98
Figura C.31 - Histograma para os dados do elemento Co	98
Figura C.32 - Histograma para os dados do elemento Ni.....	99
Figura C.33 - Histograma para os dados do elemento Cu	99
Figura C.34 - Histograma para os dados do elemento Zn.....	100
Figura C.35 - Histograma para os dados do elemento Se.....	100
Figura C.36 - Histograma para os dados do elemento Sr	101
Figura C.37 - Histograma para os dados do elemento 111Cd	101
Figura C.38 - Carta das observações individuais X para os dados do Pb	102
Figura C.39 - Carta das amplitudes móveis MR para os dados do Pb.....	102
Figura C.40 - Carta das observações individuais X para os dados do Cr	102
Figura C.41 - Carta das amplitudes móveis MR para os dados do Cr	103
Figura C.42 - Carta das observações individuais X para os dados do Mn	103
Figura C.43 - Carta das amplitudes móveis MR para os dados do Mn	103
Figura C.44 - Carta das observações individuais X para os dados do Co	104
Figura C.45 - Carta das amplitudes móveis MR para os dados do Co.....	104
Figura C.46 - Carta das observações individuais X para os dados do Ni.....	104
Figura C.47 - Carta das amplitudes móveis MR para os dados do Ni.....	105
Figura C.48 - Carta das observações individuais X para os dados do Cu	105
Figura C.49 - Carta das amplitudes móveis MR para os dados do Cu.....	105
Figura C.50 - Carta das observações individuais X para os dados do Zn.....	106
Figura C.51 - Carta das amplitudes móveis MR para os dados do Zn	106
Figura C.52 - Carta das observações individuais X para os dados do Se	106
Figura C.53 - Carta das amplitudes móveis MR para os dados do Se.....	107
Figura C.54 - Carta das observações individuais X para os dados do Sr	107
Figura C.55 - Carta das amplitudes móveis MR para os dados do Sr.....	107
Figura C.56 - Carta das observações individuais X para os dados do Cd	108
Figura C.57 - Carta das amplitudes móveis MR para os dados do Cd.....	108
Figura D.1 - Comparativo dos valores Normais expectáveis com os resíduos dos dados do Pb	117
Figura D.2 - Comparativo dos resíduos com os valores previstos para os dados do Pb	117
Figura D.3 - Comparativo dos valores Normais expectáveis com os resíduos dos dados do Cr	118
Figura D.4 - Comparativo dos resíduos com os valores previstos para os dados do Cr.....	118

Figura D.5 - Comparativo dos valores Normais expectáveis com os resíduos dos dados do Mn	119
Figura D.6 - Comparativo dos resíduos com os valores previstos para os dados do Mn	119
Figura D.7 - Comparativo dos valores Normais expectáveis com os resíduos dos dados do Co	120
Figura D.8 - Comparativo dos resíduos com os valores previstos para os dados do Co	120
Figura D.9 - Comparativo dos valores Normais expectáveis com os resíduos dos dados do Ni	121
Figura D.10 - Comparativo dos resíduos com os valores previstos para os dados do Ni	121
Figura D.11 - Comparativo dos valores Normais expectáveis com os resíduos dos dados do Cu	122
Figura D.12 - Comparativo dos resíduos com os valores previstos para os dados do Cu	122
Figura D.13 - Comparativo dos valores Normais expectáveis com os resíduos dos dados do Zn	123
Figura D.14 - Comparativo dos resíduos com os valores previstos para os dados do Zn	123
Figura D.15 - Comparativo dos valores Normais expectáveis com os resíduos dos dados do Se	124
Figura D.16 - Comparativo dos resíduos com os valores previstos para os dados do Se	124
Figura D.17 - Comparativo dos valores Normais expectáveis com os resíduos dos dados do Sr	125
Figura D.18 - Comparativo dos resíduos com os valores previstos para os dados do Sr	125
Figura D.19 - Comparativo dos valores Normais expectáveis com os resíduos dos dados do Cd	126
Figura D.20 - Comparativo dos resíduos com os valores previstos para os dados do Cd	126
Figura D.21 - Histograma dos resíduos dos dados do Pb	127
Figura D.22 - Histograma dos resíduos dos dados do Cr	127
Figura D.23 - Histograma dos resíduos dos dados do Mn	128
Figura D.24 - Histograma dos resíduos dos dados do Mn	128
Figura D.25 - Histograma dos resíduos dos dados do Ni	129
Figura D.26 - Histograma dos resíduos dos dados do Cu	129
Figura D.27 - Histograma dos resíduos dos dados do Zn	130
Figura D.28 - Histograma dos resíduos dos dados do Se	130
Figura D.29 - Histograma dos resíduos dos dados do Sr	131
Figura D.30 - Histograma dos resíduos dos dados do Cd	131
Figura D.31 - Carta EWMAQ do Cu para $\delta = 0,5$	134
Figura D.32 - Carta EWMAQ do Cu para $\delta = 1$	135
Figura D.33 - Carta EWMAQ do Cu para $\delta = 1,5$	136
Figura D.34 - Carta EWMAQ do Zn para $\delta = 0,5$	137
Figura D.35 - Carta EWMAQ do Zn para $\delta = 1$	138
Figura D.36 - Carta EWMAQ do Zn para $\delta = 1,5$	139
Figura D.37 - Carta EWMAQ do ^{60}Ni para $\delta = 0,5$	140
Figura D.38 - Carta EWMAQ do ^{60}Ni para $\delta = 1$	141
Figura D.39 - Carta EWMAQ do ^{60}Ni para $\delta = 1,5$	142
Figura D.40 - Carta EWMAQ do ^{111}Cd para $\delta = 0,5$	143
Figura D.41 - Carta EWMAQ do ^{111}Cd para $\delta = 1$	144
Figura D.42 - Carta EWMAQ do ^{111}Cd para $\delta = 1,5$	145
Figura D.43 - Carta EWMAQ do Sr para $\delta = 0,5$	146
Figura D.44 - Carta EWMAQ do Sr para $\delta = 1$	147
Figura D.45 - Carta EWMAQ do Sr para $\delta = 1,5$	148

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Classificação dos métodos de Espectrometria atômica (adaptado de Skoog <i>et al.</i> 1995).	5
Tabela 2.2 - Classificação das fontes de variação (adaptado de Pereira e Requeijo 2008)	23
Tabela 2.3 – Regras para detecção de causas especiais de variação.....	29
Tabela 2.4 – Cálculo de parâmetros de Y	30
Tabela 2.5 – Exemplo de tabela ANOVA.....	34
Tabela 3.1 - Acreditação do ensaio em estudo (retirado do formulário de acreditação L0427 do IPAC)	38
Tabela 3.2 - Exemplos de equações de correcção (Retirado do procedimento específico DAN URM-PE10_01 L)	41
Tabela 3.3 - Gamas de trabalho para os diferentes elementos (Retirado do procedimento específico DAN URM-PE10_01 L).....	42
Tabela 3.4 – Isótopos dos elementos estudados.....	43
Tabela 3.5 - Limites para os brancos instrumentais (dados fornecidos pelo INSA)	43
Tabela 3.6 - Legenda de denominações usadas para as matrizes	46
Tabela 4.1 - Tabela resumo do número de classes pela Regra de Sturges	49
Tabela 4.2 - Tabela resumo do teste à normalidade dos dados para todos os elementos	49
Tabela 4.3 - Resumo dos parâmetros do processo para todos os elementos	50
Tabela 4.4 - Valores do LQ estimado para todos os elementos.....	50
Tabela 4.5 - Comparativo entre os valores estimados e os valores de partida para o LQ.....	50
Tabela 4.6 - Filtragem de dados na estimativa dos parâmetros.....	51
Tabela 4.7 – Parâmetros estimados do processo através do Box-Plot e SPC	51
Tabela 4.8 - Tabela da Anova oneway de matrizes para o elemento As	52
Tabela 4.9 - Tabela resumos dos resultados da ANOVA oneway.....	52
Tabela 4.10 - Tabela resumo do teste de normalidade dos resíduos para todos os elementos	54
Tabela 4.11 - Resultados dos testes de Cochran e Bartlett para o elemento 208Pb.....	55
Tabela 4.12 - Resultados do teste de Levene para o elemento 208 Pb.....	55
Tabela 4.13 - Resultados dos testes de Cochran e Bartlett para o elemento Cu.....	55
Tabela 4.14 - Resultados do teste de Levene para o elemento Cu.....	55
Tabela 4.15 - Resultados dos testes de Cochran e Bartlett para o elemento 77Se.....	55
Tabela 4.16 - Resultados do teste de Levene para o elemento 77Se.....	55
Tabela 4.17 - Tabela resumo do teste de Kruskal-Wallis para matrizes	56
Tabela 4.18 – Resultados do teste de hipóteses do Kruskal-Wallis para matrizes	56
Tabela 4.19 – Diferenças entre matrizes para o 208Pb	57
Tabela 4.20 – Pares matriciais diferenciados	57
Tabela 4.21 - Tabela resumo do teste de Kruskal-Wallis para brancos	57
Tabela 4.22 - Resultados do teste de hipóteses do Kruskal-Wallis para brancos.....	58
Tabela 4.23 – Diferenças entre os brancos para o 52Cr	58
Tabela 4.24 - Diferenças entre os brancos para o Co	58
Tabela 4.25 – Valores das constantes EWMAQ para $ARL_{Emcontrolo}$ de 370	60
Tabela D.1 - Dados amostrais após análise de extremos/outliers.....	109
Tabela D.2 - Tabela da Anova oneway de matrizes para o elemento Pb	112
Tabela D.3 - Tabela da Anova oneway de matrizes para o elemento Cr	112
Tabela D.4 - Tabela da Anova oneway de matrizes para o elemento Mn.....	112
Tabela D.5 - Tabela da Anova oneway de matrizes para o elemento Co	112
Tabela D.6 - Tabela da Anova oneway de matrizes para o elemento Ni.....	113
Tabela D.7 - Tabela da Anova oneway de matrizes para o elemento Cu	113
Tabela D.8 - Tabela da Anova oneway de matrizes para o elemento Zn.....	113
Tabela D.9 - Tabela da Anova oneway de matrizes para o elemento Se	113
Tabela D.10 - Tabela da Anova oneway de matrizes para o elemento Sr	114

Tabela D.11 - Tabela da Anova oneway de matrizes para o elemento Cd	114
Tabela D.12 - Resíduos.....	115
Tabela D.13 - Diferenças entre matrizes para o Co.....	132
Tabela D.14 - Diferenças entre matrizes para o ⁶⁰ Ni.....	132
Tabela D.15 - Diferenças entre matrizes para o Cu.....	132
Tabela D.16 - Diferenças entre matrizes para o Zn	133
Tabela D.17 - Diferenças entre matrizes para o Sr.....	133
Tabela D.18 - Diferenças entre matrizes para o ¹¹¹ Cd	133

Lista de símbolos

α – Nível de significância

β – Risco do consumidor

ρ – coeficiente de correlação da curva de calibração

H_0 – Hipótese nula para o teste de hipóteses

r – limite de repetibilidade

R – limite de reprodutibilidade

s_0 – desvio padrão de leituras de brancos

x_0 – valor médio de leituras de brancos

Lista de abreviaturas

ANOVA – *Analysis of Variance*

ARL – *Average Run Length*

CRM – *Certified Reference Materials*

CUSUM – *Cumulative Sum Control Chart*

EWMA – *Exponentially Weighted Moving Average Chart*

g.l – Graus de liberdade

ICH – *International Conference on Harmonization*

ICP-MS – *Inductively coupled plasma mass spectrometer*

LD – Limite de detecção

LC – limite central

LIC – limite inferior de controlo

LSC – limite superior de controlo

LQ – Limite de quantificação

PFA - *Perfluoroalkoxy*

PI – Padrão interno

PP – Polipropileno

SPC – *statistical process control*

SQC – *statistical quality control*

VIM – Vocabulário Internacional de Metrologia

Capítulo I – Introdução

1.1 Enquadramento e Motivação

A alimentação é um processo vital para os seres-humanos uma vez que é a fonte primária de obtenção de elementos necessários para o normal e correcto funcionamento dos seus organismos. Decorrente deste processo, a assimilação em doses excessivas de alguns elementos, ou mesmo parciais de outros, pode resultar no mau funcionamento do organismo.

Alguns dos elementos mais susceptíveis de estudo são os oligoelementos como o selénio (Se), cobre (Cu) e zinco (Zn) que, sendo essenciais para os seres-vivos, por não serem de todo ou inadequadamente sintetizados pelo nosso corpo, devem ser controlados.

Por outro lado, elementos como o chumbo (Pb), cádmio (Cd) e arsénio (As) são considerados tóxicos, pelo que a sua presença no organismo não é necessária para o seu correcto funcionamento.

Devido à fácil exposição dos alimentos a estes tipos de elementos, é necessário um controlo apertado das suas quantidades. Para o efeito, têm vindo a ser desenvolvidas ao longo dos anos diferentes técnicas de espectrometria atómica como chama (absorção atómica por chama, FAAS), plasma acoplado (emissão atómica por plasma acoplado indutivamente ICP-AES) e de massa (espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente ICP-MS). Nos dias dias de hoje, o recurso à técnica ICP-MS tem vindo a tornar-se mais comum nos laboratórios de análises de alimentos por todo o mundo. O elevado grau de utilização desta técnica prende-se com as vantagens que apresenta face aos outros métodos, que serão à frente descritos.

Tendo em conta a sensibilidade e importância deste tipo de análises, o seu controlo da qualidade é uma temática fundamental. Este trabalho surge numa perspectiva de, através de técnicas puramente estatísticas testar e melhorar o controlo da qualidade das medições efectuadas. Neste tipo de metodologias analíticas, a determinação dos chamados limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ), reveste-se de especial importância, uma vez que servem de critério de validação dos resultados obtidos. O cálculo destes limites, tem por base os valores dos brancos, determinados no decorrer do processo. Desta forma, para que se possa apertar os limites, é importante controlar os valores dos brancos obtidos, do ponto de vista estatístico. Com limites mais apertados, diminui-se a ocorrência de falsos positivos, aumentando assim a eficiência do método.

1.2 Objectivos

Esta dissertação, do âmbito do controlo da qualidade, surge com o objectivo de alinhar ferramentas de controlo estatístico com um processo de análises laboratoriais, do Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge, para controlo dos brancos. Para o efeito, desenvolve-se uma metodologia de aplicação de técnicas estatísticas que cobre todas as possibilidades, no que concerne ao comportamento e caracterização dos dados originais.

As metodologias desenvolvidas separam-se em dois âmbitos complementares, estimativa dos parâmetros do processo através do SPC para comparar com os valores tabelados e análise de variância para determinar a existência de diferenças significativas nas variantes do processo e aplicar as cartas de controlo adequadas ao comportamento dos dados.

Estas metodologias incidem nos dados dos brancos, obtidos através do processo analítico laboratorial, que entre outras funções, são utilizados no cálculo dos limites de detecção e de quantificação.

Ao longo da aplicação das metodologias propostas, é possível perceber os distintos comportamentos para os valores dos vários elementos e das variantes do processo como o tipo de branco e a matriz em estudo. Pretende-se retirar deste estudo, novos valores de limiares analíticos, mais apertados, possibilitando um controlo mais rigoroso por parte do instrumento em causa.

1.3 Estrutura da Dissertação

A presente dissertação encontra-se estruturada em 5 capítulos, conforme o esquema da figura 1.1.

O primeiro capítulo apresenta, em traços gerais, o âmbito em que se insere o tema e as propostas de metodologias aplicadas para atingir o objectivo definido. Esta primeira fase da dissertação, de revisão bibliográfica, está fundamentada em variados artigos científicos e livros da especialidade bem como noutras dissertações de âmbito similar.

O segundo capítulo abrange toda a revisão teórica necessária para compreender as particularidades inerentes a este estudo, onde se separa os conceitos associados à espectrometria atómica, os parâmetros associados à validação de métodos analíticos, a variabilidade nos processos, o controlo estatístico do processo (*Statistical Process Control*, SPC) e a análise de variância.

O terceiro capítulo é dedicado à componente experimental do processo em estudo e à metodologia proposta por este trabalho.

O quarto capítulo descreve a análise e interpretação dos resultados obtidos com as metodologias propostas, servindo de ponte ao capítulo final onde se retira as conclusões do estudo e sugere possíveis áreas de intervenção para trabalhos no futuro.

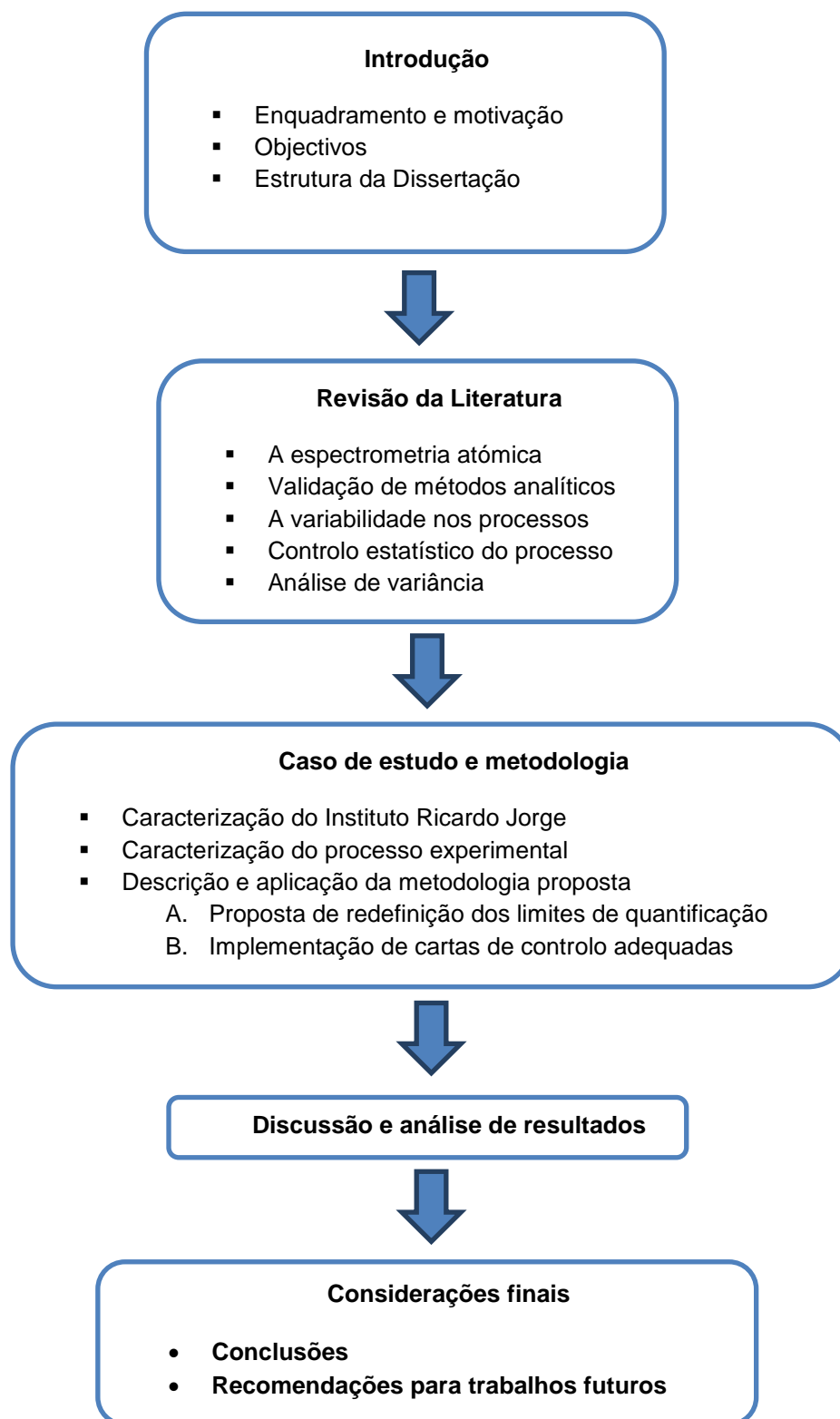


Figura 1.1 - Esquema ilustrativo da da estrutura da dissertação

Capítulo II – Enquadramento teórico

2.1 A espectrometria atómica

2.1.1 Introdução

As várias técnicas de espectrometria atómica analítica existentes, permitem a detecção de uma grande variedade de metais e de não-metais ainda que, quando utilizadas independentemente, apenas fornecem informação relativa a concentrações totais. Devido à crescente necessidade qualitativa e quantitativa de informação, que se verificou, os estudos nestas áreas passaram a agregar as valências de separação da cromatografia com a sensibilidade e selectividade na detecção da espectroscopia atómica. (Hill *et al*, 1993).

Existem vários métodos de aplicação da espectrometria atómica, diferenciando-se pelo método de atomização e pela base do método, como se mostra na tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Classificação dos métodos de Espectrometria atómica (adaptado de Skoog *et al*. 1995).

Método de atomização	Temperatura típica de atomização, °C	Base para o método	Denominação do método
Chama	1700-3150	Absorção	Espectrometria de absorção atómica (EAA) / Atomic absorption spectroscopy (AAS)
		Emissão	Espectrometria de emissão atómica (EEA) / Atomic emission spectroscopy (AES)
		Fluorescência	Espectrometria de fluorescência atómica (EFA) / Atomic fluorescence spectroscopy (AFS)
Termoeléctrica	1200-3000	Absorção	Espectrometria electrotérmica de absorção atómica (EEAA) / Electrothermal atomic absorption spectroscopy (EAAS)
		Fluorescência	Espectrometria electrotérmica de fluorescência atómica (EEFA) / Electrothermal atomic fluorescence spectroscopy (EAFS)
Plasma acoplado indutivamente	6000-8000	Emissão	Espectrofotometria de emissão com fonte de plasma acoplado indutivamente / Inductively coupled plasma emission spectroscopy (ICP-AES)
		Fluorescência	Espectrofotometria de fluorescência com fonte de plasma acoplado indutivamente / Inductively coupled plasma fluorescence spectroscopy (ICP-AFS)
Plasma de corrente contínua	6000-10,000	Emissão	Espectrofotometria de emissão com fonte de plasma de corrente contínua / Direct current plasma spectroscopy (DCP)

Tabela 2.1 - Classificação dos métodos de Espectrometria atômica (adaptado de Skoog *et al.* 1995)(continuação)

Arco eléctrico	4000-5000	Emissão	Espectrofotometria de emissão com fonte de arco eléctrico / Arc-source emission spectroscopy
Faísca	40,000(?)	Emissão	Espectrofotometria de emissão com fonte de faísca eléctrica/ Spark-source emission spectroscopy

Um dos avanços tecnológicos mais relevantes na área da espectrometria atômica prende-se com a introdução e adopção por grande parte dos laboratórios, de sistemas de espectrómetros de massa com fonte indutiva de plasma (ICP-MS). Estes instrumentos possibilitam baixar significativamente os limites de detecção quando comparados com outros espectrofotómetros. Adicionalmente, o ICP-MS disponibiliza um modo multi-elemento que permite quantificar as concentrações de metais em amostras reais.(Hill *et al.*, 1993).

2.1.2 Instrumentação

Um instrumento de ICP-MS, figura 2.1, é constituído pelas seguintes partes:

- ✓ Introdução de amostras;
- ✓ Gerador de iões no ICP;
- ✓ Interface Plasma/aspiração;
- ✓ Concentração de iões;
- ✓ Separação e medição de iões.

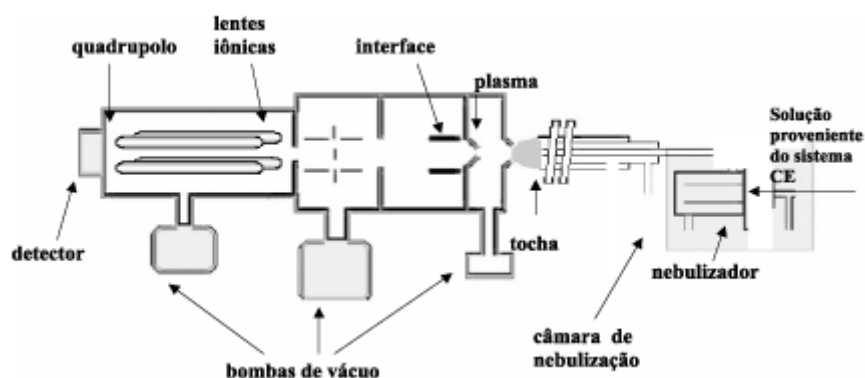


Figura 2.1 - Esquema do instrumento ICP-MS

Tipicamente, a amostra é introduzida no ICP sob a forma de aerossol, produzido pela passagem da amostra sob a forma líquida, por um nebulizador pneumático. As partículas maiores são removidas da corrente gasosa na câmara de nebulização, mantendo-se apenas as partículas menores que são introduzidas na câmara central de plasma. Este plasma é gerado por uma corrente de Argon contido na tocha. Esta está localizada no centro de uma bobina de cobre arrefecida, por onde passa uma corrente eléctrica de alta frequência e potência. O intenso campo magnético criado pela corrente eléctrica proporciona a colisão entre os electrões livres e os átomos de Ar, que produz iões e mais electrões até que se forme plasma estável de temperatura alta. A corrente eléctrica de alta frequência é produzida por um gerador de radio frequência que opera até 1600W.

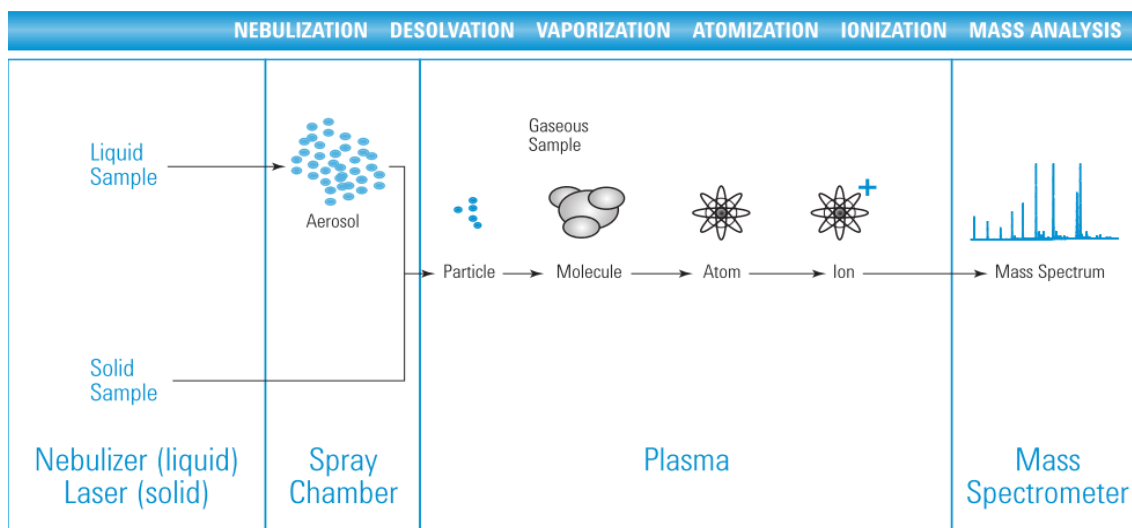


Figura 2.2 - Representação esquemática da metodologia ICP-MS (retirado de Technologies, A. (2005))

Os íons carregados positivamente produzidos no plasma são depois extraídos para o sistema de aspiração através dos cones. Estes cones são pratos de metal com um orifício no centro através do qual, os íons passam.

À medida que os íons passam pelo sistema de aspiração com destino à câmara final, as lentes electrostáticas existentes, mantêm os mesmos compactados formando um feixe. Estas lentes têm também a função de separar os íons dos prótons e de material residual neutro. É na câmara final que se encontram o espectrómetro de massa e o detector. O detector conta e armazena os sinais totais de cada massa e constrói um espectro que representa de forma qualitativa a amostra. A amplitude de cada pico no espectro, é directamente proporcional à concentração do referido elemento na amostra. Os resultados quantitativos são obtidos por comparação da intensidade do sinal com as geradas pelos padrões de calibração (Technologies, 2005).

2.1.3 Preparação de amostras

A obtenção de resultados precisos e exactos, depende da recolha e preparação das amostras, pelo que estes passos devem ser encarados como pontos críticos do processo analítico.

A preparação de amostras é, para além de um dos passos mais morosos, um dos momentos mais propensos à contaminação em qualquer procedimento analítico. De acordo com as recentes lógicas ecológicas da química, este processo deve ser constantemente alvo de estudo por forma a torná-lo mais fácil, barato e rápido (Gonzalez *et al.*, 2009).

O facto desta metodologia ter um vasto campo de aplicabilidade bem como, a possibilidade de análise de uma grande variedade de tipos de amostras, traduz-se na existência de inúmeros métodos de preparação de amostras. Tendo como exemplo amostras de alimentos, para além dos métodos convencionais como a calcinação e a digestão ácida simples ou com recurso ao microondas, cada vez mais se utilizam estratégias com o intuito de reduzir o consumo de reagentes e o tempo de preparação das amostras, optimizando assim a sua eficiência (Beauchemin, 2010).

Quando se lida com amostras biológicas, a destruição de matéria orgânica é o parâmetro principal de avaliação da eficiência da decomposição. Nestes processos de decomposição, é vulgarmente usado ácido nítrico devido à simplicidade na sua manipulação, facilidade de purificação e eficiência na oxidação de componentes orgânicos presentes em amostras biológicas. A utilização de ácido nítrico concentrado resulta na formação de produtos de

decomposição gasosos que podem causar aumentos bruscos da pressão, impossibilitando grandes variações de temperatura, no processo de destruição de matéria orgânica. Em alternativa, recorre-se à digestão por microondas em vaso fechado com soluções diluídas de ácido nítrico. Esta metodologia gera menos resíduos e estudos provam que conduz a desvios-padrão mais baixos e que não requer factores de diluição elevados antes das medições dos analitos (Gonzalez *et al.*, 2009).

O uso de microondas para decomposição de amostras tanto orgânicas como inorgânicas foi introduzido a meados dos anos 70. Esta técnica pode ser feita em vaso fechado ou em vaso aberto, sendo preferencialmente utilizada a primeira uma vez que, assim é possível trabalhar com pressões e temperaturas mais elevadas. Para além das vantagens referidas anteriormente, o que diferencia esta técnica de outras convencionais é a velocidade de decomposição. Recorrendo a um microondas, até as amostras mais difíceis de decompor demoram entre 5 a 10 minutos. Adicionalmente as decomposições por microondas com vaso fechado são facilmente automatizáveis, permitindo uma redução no tempo de preparação das amostras por parte dos operadores. Do ponto de vista dos reagentes, uma vez que não ocorrem perdas por evaporação, as quantidades necessárias são significativamente mais reduzidas, proporcionando não só uma poupança apreciável, mas também uma diminuição no risco de interferências causadas por contaminações de reagentes (Skoog *et al.*, 1995).

2.1.4 Interferências

As interferências decorrentes da metodologia ICP-MS pode ser subdividida em dois grandes grupos: interferências espectroscópicas e interferências não espectroscópicas. Apesar de existir bastante sobreposição e mesmo origens comuns, para os dois tipos de interferências, alguns dos métodos utilizados para as ultrapassar são significativamente diferentes (Circus, PI, & Giglio, 1993).

No que diz respeito às interferências espectrais, estas subdividem-se em isobáricas, de dupla carga e poliatómicas. As isobáricas ocorrem quando isótopos de diferentes elementos possuem a mesma massa nominal e a resolução do instrumento não é a suficiente para separá-las. Com o intuito de contrariar esta questão, é recomendado determinar diferentes isótopos para cada elemento, cujos resultados medidos deverão ser semelhantes ao do elemento original. Se tal não acontecer, deve recorrer-se a equações matemáticas de correcção.

No caso das interferências provocadas por iões de dupla carga, a sua origem está relacionada com a razão massa-carga que pode ser equivalente para elementos diferentes.

Finalmente, os iões poliatómicos, que são formados por agregação de componentes do gás do plasma, dos reagentes e da matriz amostral, podem conduzir a elementos com massa relativa igual aos elementos em estudo, actuando assim como um factor de interferência na análise (Circus *et al.*, 1993).

Relativamente às interferências não espectroscópicas ou efeitos de matriz, a sua origem pode ocorrer em diferentes fases da metodologia ICP-MS, no processo de nebulização, na formação do plasma ou nas lentes. Quando o objecto de análise é amostras de alimentos, as altas concentrações de matriz orgânica, resultam muitas vezes em interferências matriciais e/ou interferências espectroscópicas (Curtius *et al.*, 2009).

Este aspecto será desenvolvido mais à frente no estudo.

2.1.5 Ensaios de Brancos

Os ensaios de brancos são uma ferramenta de controlo de qualidade interno que tem o propósito de quantificar as contaminações provenientes do material, reagentes, atmosfera laboratorial onde é conduzido o ensaio e todo o material utilizado para manuseamento das

amostras. Para este efeito, o ensaio contém todos os reagentes à excepção da amostra e é conduzido em simultâneo com o normal processo analítico do ICP-MS.

A correcta limpeza e descontaminação de todo o material laboratorial utilizado no ensaio é de extrema importância, uma vez que a sensibilidade da máquina é muito elevada, qualquer vestígio mínimo pode facilmente adulterar os teores dos elementos a determinar. As condições ambientais onde o processo analítico se desenrola, devem ser alvo de uma cuidadosa ponderação. A existência de vapores e/ou poeiras na atmosfera laboratorial, pode interferir na concentração dos elementos vestigiais em estudo, tornando-se assim vital, garantir que o ar do laboratório é o mais limpo possível.

Os brancos podem ser separados em dois grupos complementares, o branco de digestão e o branco instrumental ou analítico. O branco de digestão é utilizado para estudar a contaminação dos vasos utilizados para analisar as amostras no ICP-MS. Para que esta análise de contaminação seja o mais rigorosa possível, o branco tem de seguir exactamente os mesmos procedimentos que a amostra em estudo segue, o que inclui o processo de digestão por microondas da amostra, figura 2.3.

No processo de digestão por microondas, os vasos são colocados num rotor. A ordenação dos vasos no rotor não varia, o que é alterado é o conteúdo dos mesmos. Desta forma é possível controlar melhor a existência de contaminações nos mesmos.

Caso o valor do branco de digestão seja superior ao primeiro ponto da curva de calibração do método, o ensaio de digestão deve ser repetido.

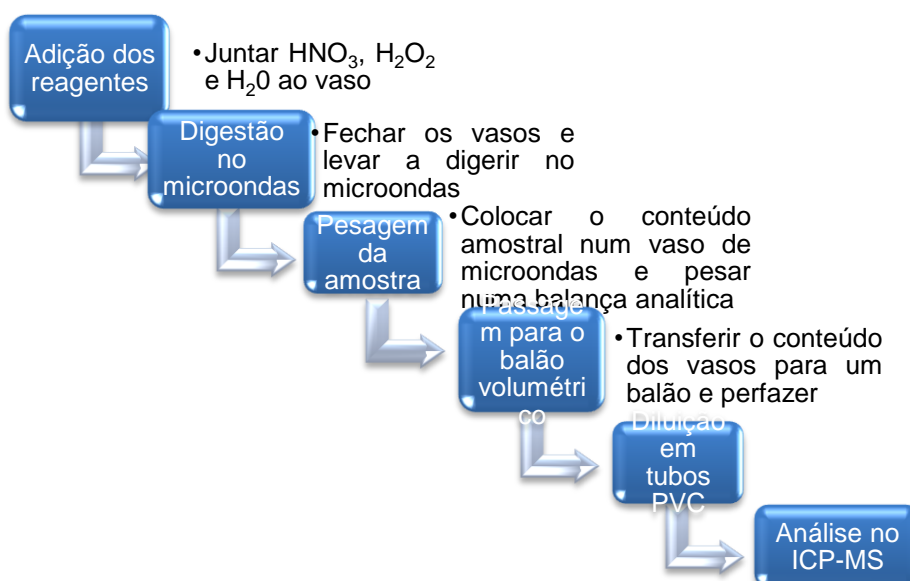


Figura 2.3 – Procedimento de digestão de amostras por microondas

O branco instrumental ou analítico, é usado para estudar a contaminação dos reagentes, ou seja da água e/ou do ácido usados diluição e digestão das amostras. O branco instrumental é validado quando, em comparação com um branco comercial, o coeficiente de variação não ultrapassa os 10%. O que distingue o branco instrumental do laboratório e o branco comercial, é o ácido utilizado. Enquanto que o branco instrumental recorre a ácido destilado, no laboratório, o branco comercial utiliza um ácido adquirido externamente. A água utilizada para completar os dois brancos, tem de ter a mesma origem, pois o que se pretende é estudar a qualidade do ácido destilado no laboratório. Estes processos de aceitação de brancos bem como de outras premissas, necessárias para a conformidade do método, estão descritas no fluxograma da figura 2.4. Adicionalmente, o ensaio de brancos permite controlar o limite de detecção e de quantificação, como se mostra no ponto seguinte.

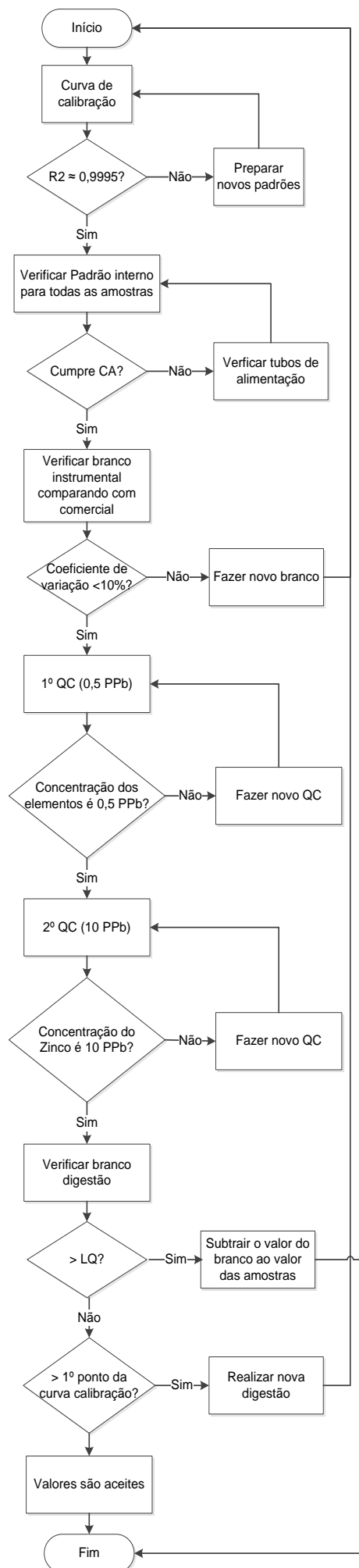


Figura 2.4 – Metodologia de controlo do ICP-MS

2.1.6 Limites de Detecção e de Quantificação

Em termos analíticos, a existência de uma espécie química numa amostra pode ser vista de forma qualitativa, se for conhecida a quantidade mínima que pode ser detectada pelo instrumento, ou de forma quantitativa se for conhecida a quantidade mínima que o instrumento pode detectar com exactidão e reprodutibilidade.

O limite de detecção (LD) é o valor a partir do qual, com um nível de confiança de 95%, se consegue distinguir o ruído branco do sinal da amostra, sendo assim possível aferir quanto à presença do analito na amostra em estudo.

O limite de quantificação (LQ) é o valor a partir do qual se torna possível saber de forma exacta, a quantidade de analito presente na amostra.

Desta forma, podem ser estabelecidas 3 zonas analíticas:

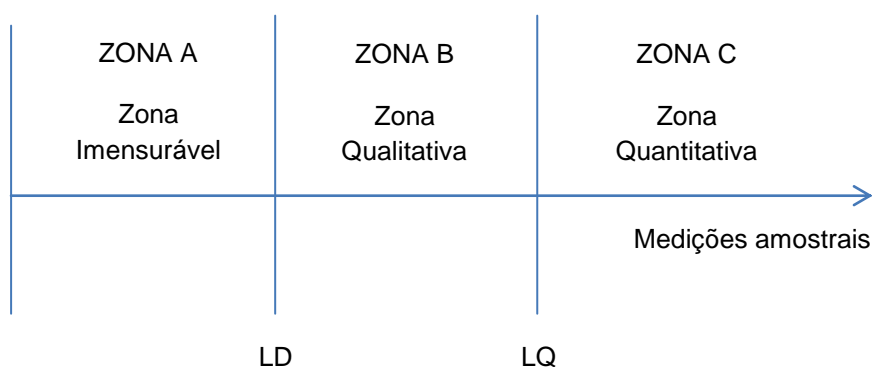


Figura 2.5 - Classificação das zonas analíticas

A estimativa destes importantes parâmetros, não se encontra ainda padronizada, pelo que existem vários modelos matemáticos passíveis de serem usados para o efeito.

Segundo o Instituto Português da Qualidade (IPQ), o LD pode ser estimado usando a expressão:

$$LD = x_0 + 3,3 \times s_0 \quad (2.1)$$

onde x_0 representa o valor médio de um mínimo de 30 leituras de brancos e o s_0 o respectivo desvio padrão.

O LQ pode ser estimado da seguinte forma:

$$LQ = x_0 + 10 \times s_0 \quad (2.2)$$

onde x_0 representa o valor médio de um mínimo de 30 leituras de brancos e o s_0 o respectivo desvio padrão.

Sempre que o valor do branco de digestão for superior ao valor de LQ, deve-se subtrair o valor do branco aos valores obtidos para as amostras.

2.2 Validação de métodos analíticos

2.2.1 Introdução

Em termos normativos, a validação de um método analítico consiste na demonstração através de evidências que, este é adequado para o fim a que se destina. Mesmo que o ensaio realizado tenha por base um método normalizado, é necessário ter evidências que provem a sua implementação de acordo com as características de desempenho do mesmo (ISO/IEC 17025, 1999).

No contexto geral, a validação de um método é definida como um processo composto por cinco passos distintos (Araujo, 2009):

- Qualificações do sistema;
- Amostragem;
- Preparação de amostras;
- Análise;
- Avaliação dos dados.

A qualificação do sistema não é mais que a verificação de que os instrumentos, reagentes, CRM, padrões internos e externos são adequados para realizar a análise que se pretende. Para este propósito, existe documentação como os procedimentos analíticos e protocolos aprovados que cumprem o critério de aceitação previamente estabelecido, que ajudam o analista nesta fase da validação. A subvalorização deste passo pode, no caso de ocorrência de problemas já na fase experimental, causar grandes dificuldades na rastreabilidade do mesmo.

O passo de amostragem consiste na selecção de uma fracção representativa do objecto de estudo e a sua importância relaciona-se com a necessidade de se poder afirmar garantidamente que as estatísticas obtidas são reflexo do objecto como um todo.

A importância da validação de métodos começou a ser enfatizada a partir do momento em que se percebeu que a matemática e a estatística são pré-requisitos necessários para desenvolver e adaptar com sucesso, novos métodos analíticos.

A preparação da amostra, já abordada no ponto anterior, é considerada um ponto vital na validação do método e representa entre 60% a 80% do trabalho e custos num laboratório de análises.

A análise está intimamente ligada ao instrumento utilizado no método e poder ser genericamente descrita como um sistema composto pelos elementos:



Por último, a avaliação dos dados tem o objectivo de estudar pormenorizadamente um conjunto de dados, através de ferramentas matemáticas e estatísticas. É através das conclusões destes estudos que é possível tecer considerações acerca dos *inputs* e *outputs* e mais importante que isso, acerca do processo de validação em geral (Araujo, 2009).

Pensando concretamente na validação do método para utilização do ICP-MS, o seguinte diagrama contempla os passos necessários para o efeito:

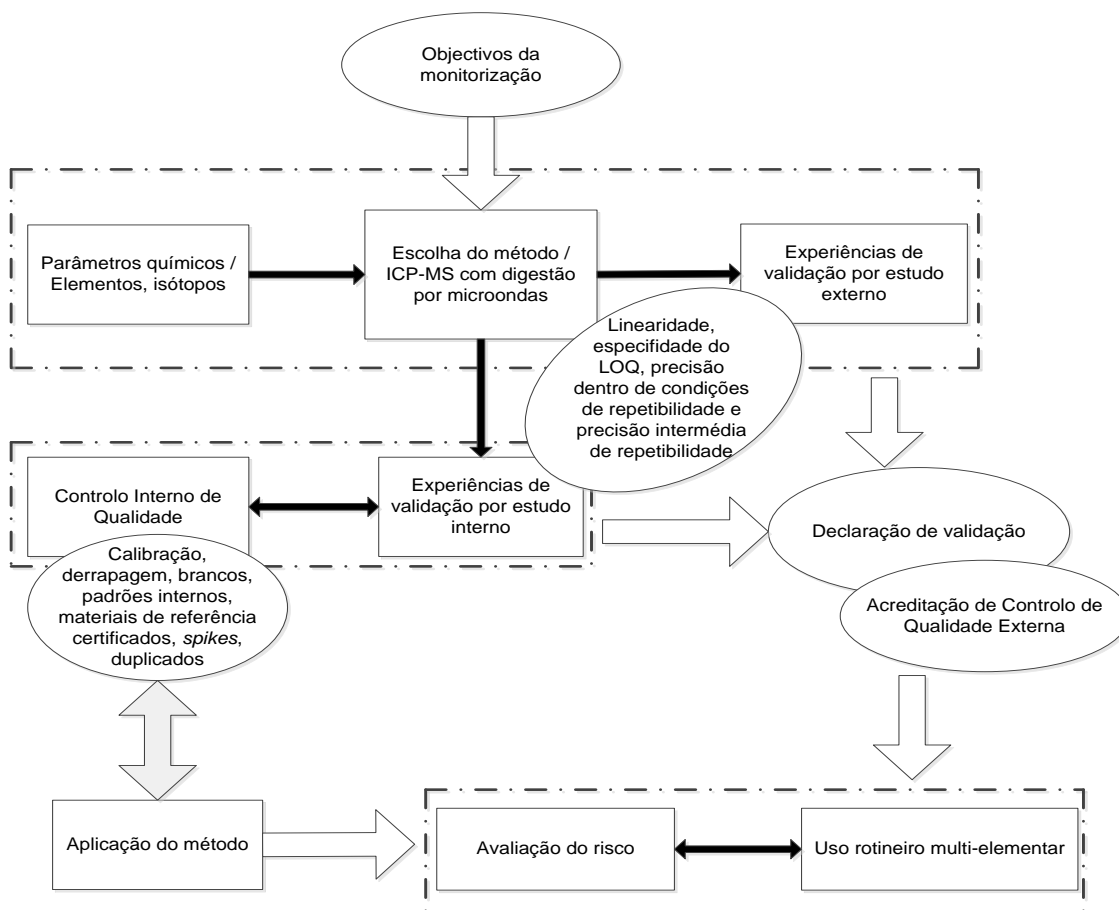


Figura 2.6 - Processo de validação para a metodologia ICP-MS (adaptado de Millour et al., 2011)

2.2.2 Selectividade

A demonstração da selectividade de um método, é um dos importantes passos na validação do mesmo. A selectividade mede a capacidade de determinar analitos particulares em misturas complexas sem que haja interferências por parte de outros componentes presentes na mistura.

A questão das interferências que condicionam a selectividade do método, é uma das limitações da metodologia ICP-MS. Como referido no ponto 2.1.4, quando se estuda produtos de natureza alimentar, a problemática das interferências acentua-se. No que diz respeito às interferências de origem matricial, os efeitos são anulados através de adequados procedimentos de digestão da amostra, antes da sua análise. Relativamente às interferências espectrais recorre-se a isótopos alternativos e/ou equações de correcção de interferências (Nardi *et al.*, 2009).

As interferências espectrais são, provavelmente, as interferências mais presentes em análises por ICP-MS. São causadas por iões atómicos ou moleculares que têm a mesma massa para carregar que os analitos de interesse. Os *softwares* instrumentais actuais do ICP-MS, corrigem todas as interferências atómicas isobáricas conhecidas mas não actuam sobre as interferências poliatómicas. Estas são causadas por iões poliatómicos que se formam em análises anteriores e cujas fontes são a matriz amostral, os reagentes usados na preparação da amostra e os gases utilizados pelo instrumento de ICP-MS. Desta forma, torna-se importante que o analista consulte literatura adequada para conhecer os casos de interferências poliatómicas que surgem associadas ao analito que pretende estudar. Este conhecimento prévio possibilita a selecção de reagentes e o estabelecimento de condições que, no mínimo, vão reduzir a possibilidade de formação destes tipos de interferências (May e Wiedmeyer 1998).

Para além dos métodos enunciados anteriormente para corrigir a existência de interferências não espectrais, o recurso ao padrão interno é outro dos meios utilizados para, mais concretamente, reduzir as interferências de origem matricial e os desvios instrumentais (Circus *et al.*, 1993). Segundo Thompson & Houk (1987), o padrão interno usado deve ter uma massa atómica próxima do analito em estudo, para que a correcção dos efeitos matriciais seja feita. Existem uma variedade de estudos que sustentam a utilização de vários elementos como padrão interno mais eficaz, entre eles os elementos In e Rh. Para além da correcção do efeito matricial, o uso rotineiro de um padrão interno é recomendado, mesmo para as matrizes mais simples, para compensar os desvios instrumentais (Circus *et al.*, 1993).

Segundo Araujo (2009), em cromatografia, as três abordagens mais utilizadas para medição da selectividade são:

- ✓ Comparação dos cromatogramas obtidos após a injeção de amostras em branco com e sem os analitos.
- ✓ Comparação da resposta cromatográfica obtida após a injeção de soluções analíticas com e sem todos os possíveis elementos interferentes.
- ✓ Análise dos CRM.

Apesar do método em estudo não ser uma técnica de cromatografia, pode-se estabelecer um paralelo e transportar estas medições para a técnica em causa.

2.2.3 Modelo de calibração

A grande maioria dos métodos aplicados na ciência moderna analítica, envolve a utilização de instrumentos complexos, quer seja ópticos, eléctricos ou termais, como complemento das valências técnicas dos analistas laboratoriais. Os métodos instrumentais trazem vantagens como a possibilidade de estudar uma grande variedade de concentrações de elementos, atingir limites de detecção muito baixos e estudar mais que um analito simultaneamente. Adicionalmente a possibilidade de poder tornar parcialmente ou mesmo totalmente automáticas as análises, representa um aumento de velocidade do processo e consequente redução dos custos (Miller, 1991).

2.2.4 Linearidade

A linearidade num método analítico, para uma determinada gama de concentrações, é a capacidade em permitir obter resultados directamente proporcionais à concentração do analito numa amostra (International Conference on Harmonization (Q2A), 1994). Ainda segundo a ICH, a linearidade é um dos critérios chave para avaliar um método analítico.

Pensando num contexto de um sistema $input \rightarrow conversor \rightarrow output$, a linearidade é a suposição que existe uma relação linear entre as variáveis do $input$ (x) e do $output$ (y), descrita pela expressão $y = f(x)$ se a recta ruzar a origem ou $y = f(x) + \delta$ se a recta não cruzar a origem. É prática comum verificar a linearidade de uma curva de calibração por inspecção do coeficiente de correlação r . A verificação de um coeficiente de correlação perto da unidade ($r = 1$) permite concluir que a calibração linear do instrumento é perfeita (Araujo, 2009).

A replicação é um aspecto importante que deve ser considerado quando se pretende testar a linearidade de um modelo de calibração experimental. O analista deve ter um número razoável de soluções padrão e replicados instrumentais. Experiências de calibração com apenas um padrão por nível de concentração, são consideradas fracas e devem ser evitadas a menos que a solução padrão não tenha qualquer erro associado. O *Analytical Methods Committee* sugere a preparação de um mínimo de seis níveis de concentração em duplicados para o estudo da linearidade. No entanto, segundo Araujo (2009), esta abordagem não deve ser seguida. Um estudo do comportamento da incerteza em função do número de replicados demonstrou que entre quatro e seis replicados para cada nível, diminui significativamente a incerteza e produz uma região de previsão de confiança à volta do centro do gráfico de calibração.

Após a escolha do número de níveis de concentração (I) e de replicar cada nível de concentração J -vezes numa experiência particular de calibração, deve-se calcular o somatório dos quadrados do erro residual (SS_r), somatório dos quadrados do erro puro experimental (SS_ε) e o somatório dos quadrados do erro *lack-of-fit* (SS_{lof}) de acordo com as seguintes equações (Araujo, 2009):

$$SS_r = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^{J_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 \quad (2.3)$$

$$SS_\varepsilon = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^{J_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \quad (2.4)$$

$$SS_{lof} = SS_r - SS_\varepsilon = \sum_{i=1}^I (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2 \quad (2.5)$$

Onde y_{ij} representa a resposta experimental, \hat{y}_i é a estimativa da resposta da função linear e \bar{y}_i é a média da resposta para cada nível de concentração.

Os graus de liberdade associados a estes cálculos são:

$$DF_r = (IJ - 2) \quad (2.6)$$

$$DF_\varepsilon = (IJ - I) \quad (2.7)$$

$$DF_{lof} = (I - 2) \quad (2.8)$$

2.2.5 Curva de Calibração

A calibração instrumental é um passo fundamental em qualquer procedimento de medição e consiste no conjunto de operações que estabelecem a relação entre o output, a resposta do instrumento e os valores padrão aceites (Prichard & Barwick, n.d.).

Em métodos instrumentais analíticos, para calibração do equipamento, o técnico analista prepara uma série de soluções padrão, cuja concentração é conhecida, para posteriormente medir no equipamento, nas mesmas condições em que as amostras dão analisadas. Com os dados obtidos, constrói-se um gráfico de calibração e determina-se a concentração do parâmetro nas amostras através de interpolação.

Este processo não deve ocorrer de forma independente, mas sim integrado na rotina diária de utilização do equipamento, devendo ser definidos critérios, internamente, de aceitação para as curvas de calibração. Para o efeito, é recomendado o recurso à norma ISO 8466-1, para efectuar regressões lineares pelo método dos mínimos quadrados (Guia Relacre 13).

O método dos mínimos quadrados é uma ferramenta matemática que tem o objectivo de calcular o melhor ajuste para um conjunto de dados, através da minimização das somas dos quadrados das diferenças entre o valor estimado e o valor observado. O resultado desta diferença, é denominado resíduo. Na representação gráfica deste método, o eixo vertical, representa os valores observados através da resposta do instrumento, enquanto que, o eixo horizontal, representa os valores padrão.

Quando a curva de calibração é definida por uma função polinomial do 1º grau, a sua representação gráfica é uma recta cuja equação é dada por:

$$y = a + bx \quad (2.9)$$

em que a representa a ordenada na origem e b o declive da recta.

Nestes casos, aplica-se o pressuposto de que os erros seguem uma distribuição normal e que há homogeneidade de variâncias ao longo dos pontos da recta (Guia Relacre 13).

O primeiro par ordenado da recta ($x_1; y_1$), deve por norma, pertencer à leitura de um branco e as médias dos valores padrão e dos valores instrumentais são, respectivamente, \bar{x} e \bar{y} .

O parâmetro mais utilizado para avaliar uma calibração analítica é o coeficiente de correlação, (ρ) dado por:

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^N \{(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})\}}{\sqrt{[\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \cdot \{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2\}]}} \quad (2.10)$$

O coeficiente de correlação pode assumir valores que pertençam ao intervalo $[-1, 1]$, quanto mais perto estiver do valor máximo, mais positiva é a correlação, sendo que o inverso segue o mesmo raciocínio.

O valor mínimo aceitável para este coeficiente varia consoante os critérios internos de cada Laboratório e o método de análise em questão, sendo que na química analítica, o valor de 0,995 é o mais utilizado (Guia Relacre 13).

2.2.6 Gama de trabalho

Quando a metodologia analítica em causa, envolve a construção de uma curva de calibração, a avaliação da gama de trabalho é feita através do teste da homogeneidade das variâncias.

Segundo o Guia Relacre 13, nos casos em que a curva de calibração é definida por um modelo linear, é recomendado o uso da norma ISO 8466-1. De acordo com esta norma, o número de pontos de calibração não pode nunca ser inferior a cinco, sendo recomendado o uso de dez pontos que se devem distribuir de forma homogénea pela gamas de concentrações em estudo. O primeiro e último padrão são analisados em dez replicações e as variâncias associadas são calculadas da seguinte forma:

$$S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{10} (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} \quad (2.11)$$

O valor de \bar{y}_i é dado por:

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{10} y_{i,j}}{n_i} \quad (2.12)$$

sendo i o número do padrão, j o número da replicação e n o número de observações.

Os valores obtidos para as variâncias são estudados para aferir quanto à existência de diferenças significativas entre elas. Para o efeito, calcula-se o valor do quociente entre variâncias, da seguinte forma:

quando $S_{10}^2 > S_1^2$,

$$\frac{S_{10}^2}{S_1^2} \quad (2.13)$$

quando $S_1^2 > S_{10}^2$,

$$\frac{S_1^2}{S_{10}^2} \quad (2.14)$$

O valor obtido neste quociente é depois comparado com o valor da tabela da distribuição de Fisher (F), considerando-se $n-1$ graus de liberdade. Caso o valor do quociente seja menor ou igual a F , as diferenças de variâncias não são significativas, concluindo-se que a gama de trabalho está ajustada ao pretendido. Se por outro lado, o valor calculado for superior ao da estatística F , as diferenças de variâncias são consideradas significativas. Nestes casos, o procedimento a adoptar passa por reduzir a gama de trabalho até que a diferença entre as variâncias do primeiro e do último padrão permitam verificar a condição pretendida (Guia Relacre 13).

2.2.7 Precisão

A precisão é uma medida de avaliação da dispersão de resultados obtidos em medições independentes repetidos na mesma amostra em condições perfeitamente definidas (Guia Relacre 13).

Esta avaliação é feita por duas medidas extremas, repetibilidade e reprodutibilidade e por uma situação intermédia designada por precisão intermédia ou variabilidade intralaboratorial.

2.2.7.1 Repetibilidade

A repetibilidade mede a precisão do método em estudo, através de múltiplos ensaios em condições em tudo idênticas, laboratório, equipamento, reagentes, analista, em intervalos de tempo tão curtos quanto possível. Pode ser avaliada através de um ensaio interlaboratorial, onde o número mínimo de medições por nível de concentração é dois, ou através de dados recolhidos no próprio laboratório. Neste último caso, o número de medições por nível necessários para determinar a repetibilidade passa a ser no mínimo dez.

A medida de repetibilidade que se calcula é denominada limite de repetibilidade e é dada por

$$r = t \cdot \sqrt{2} \cdot S_{ri} = 1,96 \cdot \sqrt{2} \cdot S_{ri} \quad (2.15)$$

onde S_{ri} representa o desvio padrão de repetibilidade dos valores estudados.

A estimativa deste desvio padrão, para o nível de concentração i , é obtida pela média ponderada das variações das w séries estudadas:

$$S_{ri} = \sqrt{\frac{\sum_{w=1}^p [(n_{wi} - 1) \cdot S_{wi}^2]}{\sum_{w=1}^p (n_{wi} - 1)}} \quad (2.16)$$

onde S_{wi}^2 corresponde à variância associada aos resultados amostrais de cada laboratório, e p o número de laboratórios que contribuem com dados para a estimativa.

Este limite representa o valor máximo que a diferença entre dois resultados amostrais, obtidos nas mesmas condições de repetibilidade, pode tomar.

2.2.7.2 Reprodutibilidade

A reprodutibilidade mede a precisão do método analítico, variando as condições de medição, como o laboratório, o operador e/ou equipamento. Como tal, a reprodutibilidade só pode ser obtida com recurso a ensaios interlaboratoriais. A variância associada à reprodutibilidade é dada por

$$S_{Ri}^2 = S_{Li}^2 + S_{ri}^2 \quad (2.17)$$

onde S_{Ri}^2 representa a variância de reprodutibilidade, S_{Li}^2 a variância interlaboratorial ou dos erros sistemáticos e S_{ri}^2 a variância da repetibilidade ou dos erros aleatórios.

Em linha com o cálculo da repetibilidade, para um nível de 95% de confiança, o limite de reprodutibilidade, R é dado por

$$R = t \cdot \sqrt{2} \cdot S_{Ri} = 1,96 \cdot \sqrt{2} \cdot S_{Ri} \quad (2.18)$$

O valor de R é o valor limite abaixo do qual, as diferenças entre dois resultados de ensaio, nas condições definidas, deve tomar.

2.2.7.3 Precisão intermédia

A precisão intermédia é medida no mesmo método com recurso a amostras iguais ou idênticas, havendo a variação, definida *a priori*, de um ou mais factores tais como o analista, o equipamento ou a época. Esta medida é classificada como a que melhor representa a variabilidade dos resultados laboratoriais pelo que, apesar de poder ser medida com dados de diferentes laboratórios, tem maior relevância em termos intralaboratoriais (Guia Relacre 13).

2.2.8 Exactidão

Segundo o VIM, a exactidão mede a aproximação entre um valor medido e um valor verdadeiro de mensuranda. A sua avaliação é feita com recurso a MRC's, ensaios interlaboratoriais ou testes comparativos.

2.2.9 Limites de Detecção e Quantificação

Tal como definido acima, no ponto 2.1.6, os limiares analíticos de detecção e de quantificação, revestem-se de vital importância quando se discute a validação de um método analítico. Existem variadas formas de calcular estes valores, sendo que neste trabalho são abordadas as metodologias que constam do Guia Relacre 13.

Um ponto prévio importante, no que concerne à adequada definição do limite de detecção, passa pela introdução dos conceitos estatísticos, erro do tipo I e erro do tipo II.

O erro do tipo I, ou de primeira espécie, ocorre nos casos em que se rejeita a hipótese nula quando ela é verdadeira. Por outro lado, o erro do tipo II, ou de segunda espécie, verifica-se quando não se rejeita a hipótese nula sendo ela falsa (Pereira e Requeijo 2008).

As probabilidades de se verificarem estes tipos de erro são identificadas por α e β , respectivamente e são algebricamente, descritas da seguinte forma:

$$\alpha = P\{\text{Erro Tipo I}\} = P\{\text{Rejeitar } H_0 | H_0 \text{ é verdadeira}\} \quad (2.19)$$

$$\beta = P\{\text{Erro Tipo II}\} = P\{\text{Não Rejeitar } H_0 | H_0 \text{ é falsa}\} \quad (2.20)$$

Para que a análise dos limites analíticos seja correcta, estes erros têm de ser minimizados, sendo vulgar usar a recomendação da IUPAC de $\alpha = \beta = 5\%$.

A forma de cálculo do valor de LD está dependente da utilização de uma calibração linear. Caso o método analítico em estudo envolva a utilização de uma calibração linear, o valor de LD é obtido através de:

$$L.D. = \frac{[3,3 \cdot S_{Y/X}]}{b} \quad (2.21)$$

onde $S_{Y/X}$ representa o valor do desvio padrão residual da curva de calibração obtido pelo método dos mínimos quadrados e b o declive da curva.

Em casos gerais, o valor de LD é dado por

$$L.D. = X_0 + K \cdot \sigma_0 \quad (2.22)$$

onde X_0 representa o valor médio de uma série de brancos ou padrões vestígio, preparados independentemente e medidos ao longo de vários dias e σ_0 o desvio padrão associado.

Quando estes valores seguem uma distribuição Normal, K toma o valor 3,3 para um nível de confiança aproximado de 99,7%.

Relativamente ao limite de quantificação, em casos gerais, a sua determinação é feita através de

$$L.Q. = X_0 + 10\sigma_0 \quad (2.23)$$

onde X_0 e σ_0 assumem o mesmo valor do cálculo de LD.

Após a determinação do valor de LQ, devem ser realizados testes para perceber se a exactidão e precisão obtidas são satisfatórias. Uma possibilidade de teste destes parâmetros passa por correr no instrumento, uma série de padrões internos com concentrações de valor próximo ao LQ e calcular o coeficiente de variação resultante. Este coeficiente é dado pelo quociente entre o desvio padrão e a média dos valores obtidos. Por recomendação do IUPAC, o valor do coeficiente de variação não deve exceder os 10%.

Caso o método analítico em estudo envolva a utilização de uma calibração linear, o valor de LQ é obtido analogamente através de:

$$L.Q. = \frac{[10 \cdot S_{Y/X}]}{b} \quad (2.24)$$

Os valores de LD e LQ devem ser alvo de actualizações caso hajam alterações de analistas, reagentes, equipamento ou de qualquer factor que tenha interferência directa com o método.

2.2.10 Incerteza da medição

A incerteza é um parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser atribuídos à mensuranda (Ellison et al. 2012).

É da responsabilidade do laboratório, demonstrar a qualidade e adequação dos resultados produzidos pelo método, relativamente ao seu propósito. Esta demonstração é feita através da estimativa da confiança associada aos resultados experimentais e deve ter em conta todas as fontes possíveis de incerteza (Voica, Dehelean, Lordache, & Geana, 2012).

Em termos gerais, a incerteza numa medição tem várias fontes possíveis, tais como incompleta definição da mensuranda, amostragem, efeitos de matriz, interferências, aproximações, condições ambientais entre outras (Ellison et al. 2012).

No que diz respeito às medições de concentrações com recurso ao ICP-MS, flutuações nas medições das correntes iónicas, consequência de ruído eléctrico no detector, instabilidades no emissor de plasma e dos parâmetros eléctricos, conduzem a incertezas na determinação dos parâmetros da curva de calibração. Adicionalmente, quaisquer erros na preparação das soluções para calibração, contribuem para o acentuar destas incertezas.

2.2.11 Controlo da Qualidade

Numa metodologia analítica, é fundamental adoptar procedimentos para controlo da qualidade que permitam a validação dos resultados experimentais obtidos, de maneira fundamentada. Um dos passos a seguir para efectivar este controlo passa por introduzir amostras de controlo que, sendo em tudo equiparáveis às amostras em análise, diferem na medida em que a identidade e quantificação da concentração, dos elementos de interesse, são perfeitamente conhecidas. O processamento destas amostras deve ser feito em simultâneo com o normal funcionamento do método.

Antes da análise destes padrões, é conveniente definir intervalos de variação, centrados num valor teórico, que deverão conter os valores obtidos experimentalmente. Caso o valor obtido caia fora deste intervalo, os valores obtidos para as amostras em estudo não podem ser considerados válidos.

Torna-se importante o registo de todos os valores obtidos para estas amostras de controlo, para permitir verificar possíveis deteriorações ou desvios do método. O recurso a cartas de controlo é uma das práticas mais aplicadas para este tipo de análise, que pode permitir concluir que o método em causa não está a operar dentro de condições válidas.

2.3 A variabilidade nos processos

A variabilidade é uma característica inerente a qualquer processo produtivo. A estatística é a ciência que analisa os dados e retira conclusões, considerando a sua variabilidade (Montgomery, 2009).

O ponto de partida para qualquer estudo estatístico é a representação gráfica da série de dados que se pretende analisar. Através desta representação visual, é possível detectar possíveis focos de variabilidade nos processos. Existem vários tipos de representações gráficas úteis para o efeito. O tipo de gráfico a usar, depende da forma como interessa visualizar os dados e das características que pretendemos estudar. Se se pretender uma representação compacta de valores, em que a sequência temporal dos dados não é relevante, o histograma é a ferramenta adequada para representar graficamente os mesmos.

Caso o tempo seja um factor que contribua efectivamente para a variabilidade dos dados, a melhor opção passa por representar os valores amostrais *versus* instante temporal. Esta representação é denominada série cronológica (Montgomery, 2009).

Enquanto que a representação gráfica da série de dados, funciona apenas como um indicador visual da global dispersão dos valores, a média e o desvio-padrão fornecem uma medida quantitativa de alguns aspectos dos dados. O diagrama de caixa é a representação gráfica que, para além de calcular estes valores, modela importantes indicadores como o afastamento da simetria e a identificação de valores “estranhos” que se situam muito afastados da generalidade dos dados. A denominação mais comum destes valores é de *outliers* (Montgomery, 2009).

Na figura 2.7, está ilustrada a representação do típico diagrama de caixa.

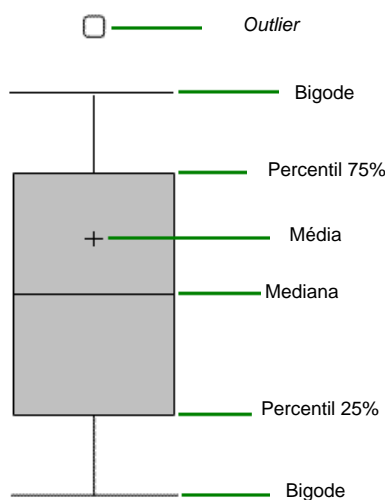


Figura 2.7 - Diagrama de caixa

Como se retira da imagem, o diagrama é constituído pelos três quartis, o 1º quartil que contém 25% das observações, representado pela linha inferior da caixa, o 2º quartil que contém 50% das observações e que corresponde à mediana, representado pela linha horizontal no meio da caixa e o 3º quartil que contém 75% das observações, representado pela linha superior da caixa.

2.4 O controlo estatístico do processo

O controlo da qualidade é um procedimento realizado desde há muitos anos a esta parte e que teve a sua origem nos processos industriais. Inicialmente e durante séculos, os produtores verificaram a qualidade dos seus produtos de forma a identificar possíveis defeitos antes de os comercializar, de forma individual e à totalidade dos lotes. Nos dias de hoje, a dimensão do negócio industrial, torna esta abordagem individualizada inalcançável, tanto devido ao volume como à diversificação da produção. Assim, o controlo da qualidade moderno é aplicado para avaliar a qualidade duma amostra representativa da produção total. Este procedimento é denominado de controlo estatístico da qualidade (*statistical quality control*, SQC) ou controlo estatístico do processo (*statistical process control*, SPC) e torna menos morosa a tarefa de controlo. Segundo Karkalousos & Evangelopoulos (2011), uma definição genérica para o SQC é “...o processo que minimiza a variabilidade do processo”.

Apesar de ter tido início no ramo industrial, o SQC pode ser aplicado a todos os processos que são automatizados, como análises em laboratórios. Nestes casos e, ao contrário da produção industrial, os resultados laboratoriais são bastante distintos devido às grandes diferenças biológicas entre os compostos estudados. Assim, o SQC só pode ser aplicado aos equipamentos e aos métodos analíticos e raramente a cada resultado laboratorial (Karkalousos & Evangelopoulos, 2011).

2.4.1 Variação do Processo

Um processo é definido por um conjunto de actividades interrelacionadas e inter-actantes que transformam *inputs* em *outputs*. Os *outputs*, os resultados finais, devem cumprir os requisitos pré-determinados, pelo cliente ou pela própria empresa, considerando as características da qualidade relevantes (Pereira e Requeijo 2008).

Mesmo supondo a correcta aplicação das premissas previstas na validação do método, os dados obtidos para determinadas características da qualidade, não apresentam sempre o mesmo valor. Este facto prende-se com a existência de várias fontes de variação que afectam o processo e que causam o desvio nos valores obtidos. Segundo Pereira e Requeijo (2008), as fontes de variação que afectam as características da qualidade são agrupadas de acordo com a tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Classificação das fontes de variação (adaptado de Pereira e Requeijo 2008)

Fonte de variação	Descrição	Exemplos
<i>Equipamento</i>	Alterações directas nas ferramentas usadas no processo ou indirectas que ainda assim influenciam o seu normal desempenho	Desgaste de ferramentas, vibrações de máquinas, flutuações na tensão eléctrica da rede
<i>Matéria-prima</i>	A qualidade e o desempenho das matérias-primas varia de fornecedor para fornecedor e o seu controlo é vital para evitar a ocorrência de produtos não conformes	-
<i>Mão-de-obra</i>	O estado físico e emocional dos trabalhadores, bem como as exigências técnicas das tarefas a desempenhar, são importantes variáveis que condicionam o desempenho dos trabalhadores	-
<i>Meio ambiente</i>	A envolvente em que o processo é conduzido pode afectar fortemente os resultados obtidos, sendo que, em alguns casos, existem condições pré-determinadas que devem ocorrer para que seja válido operar	Temperatura, humidade, luminosidade, radiação
<i>Métodos</i>	O método é a base de todo o processo, o momento em que se define todas as operações necessárias para atingir a conformidade	Deficiente definição de operações, operações negligenciadas, desalinhamento entre o método e as necessidades
<i>Metrologia</i>	A metrologia é a disciplina que abrange os aspectos teóricos e práticos das medições que asseguram a sua precisão na perspectiva de garantir a qualidade dos produtos	Uso incorrecto do instrumento de medição, erros de medição, deficiente formação do operador

A gestão adequada de um processo tendo subjacente a óptica de melhoria contínua, é importante identificar estas causas de variação o que implica distinguir entre as *causas comuns* e as *causas especiais*:

- *Causas comuns* são fontes de variação aleatórias que afectam um processo que está sob controlo estatístico. Os valores individuais de uma dada característica de qualidade, apesar de diferentes, seguem um padrão descrito por uma distribuição de probabilidades.
- *Causas especiais* são causas esporádicas que não se incluem na distribuição que o processo segue, quando sob controlo estatístico. Um processo está fora de controlo estatístico quando existem causas especiais de variação, que de um modo geral provocam alterações muito superiores às causas comuns.

Torna-se assim claro que, a detecção e identificação das causas especiais de variação é fulcral para corrigir um processo que esteja fora de controlo. A principal ferramenta utilizada na detecção das causas especiais de variação de um processo é a carta de controlo.

2.4.2 Cartas de Controlo

A carta de controlo é uma ferramenta da qualidade que consiste num gráfico onde se mostra a evolução ao longo do tempo (t) de uma estatística (ω) que se refere a uma determinada característica da qualidade que se pretende estudar. Além dos pares (t, ω) são representados no gráfico os limites superior de controlo (LSC) e inferior de qualidade (LIC) e linha central (LC) (Pereira e Requeijo 2008).

Na figura 2.8, está representada um exemplo de uma carta de controlo.

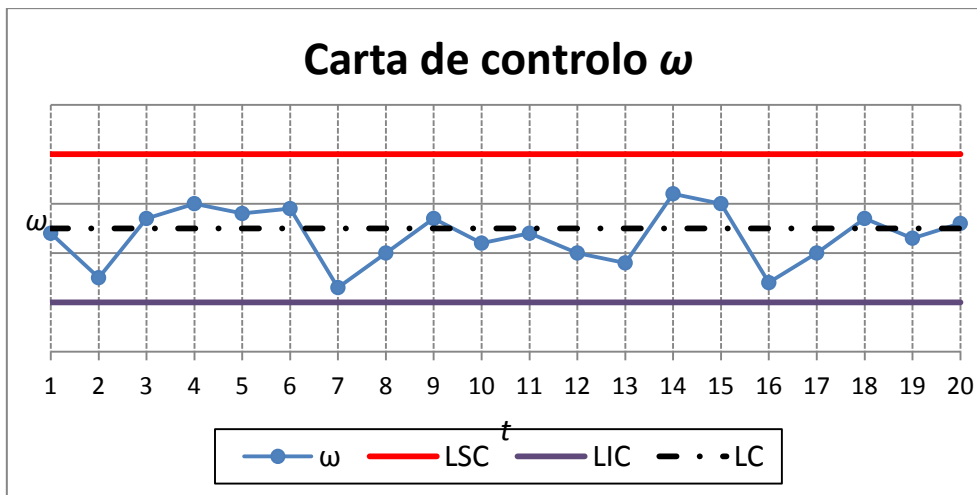


Figura 2.8 - Representação gráfica da carta de controlo

As três principais aplicações das cartas de controlo são a redução da variabilidade do processo, monitorização e controlo de um processo e estimativa dos parâmetros de um processo. A carta de controlo deve ser vista como uma ferramenta no auxílio à melhoria do processo. Segundo Montgomery, a maioria dos processos não opera dentro do controlo estatístico, pelo que, a sua utilização de forma routineira e atenta, vai permitir identificar causas especiais de variação. Se estas puderem ser eliminadas, a variabilidade do processo é reduzida e o seu desempenho melhora (Montgomery, 2009).

Esta metodologia está ilustrada na figura 2.9. De realçar que, a carta de controlo, serve apenas para detectar causas especiais de variação. Posteriormente, cabe à gestão e/ou aos técnicos, a tomada de medidas para eliminar estas ocorrências.

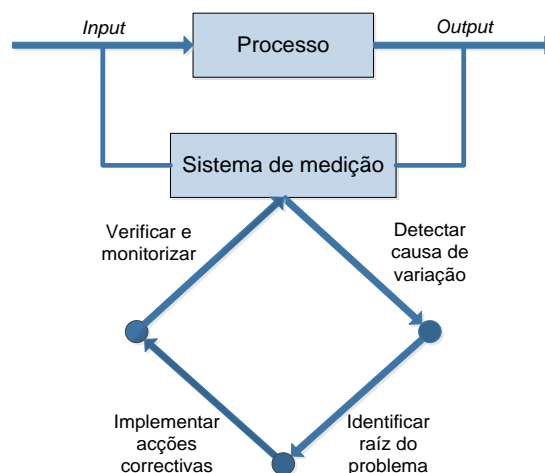


Figura 2.9 - Melhoria do processo devido à carta de controlo (retirado de (Montgomery, 2009))

As cartas de controlo podem igualmente ser utilizadas para estimar os parâmetros de um processo como a média e o desvio-padrão. Estas estimativas podem depois ser usadas para testar a capacidade do processo.

2.4.2.1 Fase preparatória

Para uma correcta implementação de cartas de controlo, é necessário que se tome uma série de iniciativas (Pereira e Requeijo 2008):

- ✓ Formação dos intervenientes no processo, não só na componente prática de correcta aplicação e interpretação desta ferramenta, mas também na vertente teórica, da vantagem que representa.
- ✓ Total definição do processo, das suas fronteiras e possíveis interacções com outros processos e identificação e controlo dos factores que o afectam, como operadores, instrumentos, materiais e métodos, entre outros.
- ✓ Identificação da característica da qualidade que se pretende estudar, pelo que não é economicamente viável estudar a totalidade das características da qualidade.
- ✓ Definição da informação que tem de ser recolhida e do sistema de medição.
- ✓ Reduzir ao máximo a variação do processo no período inicial de implementação de um programa de SPC.

2.4.2.2 Princípios

O procedimento de construção de uma carta de controlo é um processo iterativo, onde se distingue duas fases na sua implementação. A fase 1, na qual ainda se desconhecem os parâmetros do processo e a fase 2, em que os parâmetros do processo já foram estimados. A fase 1 corresponde a um controlo retrospectivo do processo, enquanto a fase 2 se refere à monitorização do processo (Pereira e Requeijo 2008).

Na fase 1, as etapas a seguir para a construção das cartas de controlo são as seguintes:

1. Seleccionar a característica da qualidade.
2. Desenvolver um plano de controlo em que conste a dimensão da amostra, a frequência de amostragem, o equipamento de medição e o método de medição.
3. Seleccionar o tipo de carta em função da estatística amostral a monitorizar.
4. Recolher m amostras de dimensão n durante um determinado período de tempo, perfazendo um total de N unidades ($N = m \times n$) de forma que $N \geq 100$.
5. Calcular a estatística a controlar para cada uma das m amostras.
6. Determinar os limites de controlo e a linha central, tendo por base as estatísticas calculadas a partir das m amostras.
7. Verificar a existência de causas especiais de variação.
8. Eliminar, se for caso disso, os pontos que denotam a existência de causas especiais de variação.
9. Determinar os limites revistos e a linha central.
10. Construir a carta de controlo revista.
11. Verificar se o processo apresenta unicamente causas comuns de variação.

A verificação da estabilidade do processo é um dos grandes objectivos desta fase 1 do SPC. Um outro objectivo de extrema relevância, consequência da concretização do anterior, é a estimação da média e da variância do processo. Com as estimativas destes parâmetros, é possível verificar se a especificação técnica é satisfeita e é possível determinar a capacidade do processo, entendida como a aptidão do processo para operar consistentemente dentro dos limites de especificação.

Quanto à fase 2, e considerando que já foram definidos a característica, o plano de controlo e o tipo de carta, deve-se:

1. Representar no gráfico o LIC, LC e LSC definidos na fase 1.
2. Recolher a amostra i , determinar a estatística ω_i e representar o valor no gráfico.
3. Verificar se esse valor corresponde a uma causa especial de variação.

4. Caso se detecte uma situação de fora de controlo, identificar a causa e implementar acções correctivas.
5. Recolher a amostra $i + 1$, calcular ω_{i+1} , representando no gráfico o respectivo valor.
6. Proceder sequencialmente de acordo com os pontos 3, 4 e 5.

As primeiras cartas de controlo foram introduzidas por Shewhart no início dos anos 30. Assumindo que os valores da estatística em estudo seguem uma distribuição normal, os limites de acção e a linha central destas cartas são dadas por:

$$LSC_{\omega} = \mu_{\omega} + 3\sigma_{\omega} \quad (2.25)$$

$$LC_{\omega} = \mu_{\omega} \quad (2.26)$$

$$LIC_{\omega} = \mu_{\omega} - 3\sigma_{\omega} \quad (2.27)$$

Considerando os limites definidos por Shewhart e a normalidade dos dados, a probabilidade de um qualquer ponto de situar dentro dos limites de acção é de 99,73% (Pereira e Requeijo 2008).

Segundo os princípios de Shewhart, quando um ponto se encontra fora dos limites de acção, assume-se que tal acontece por causas especiais de variação, o ponto não segue a distribuição da estatística que se está a controlar. Existe assim um risco de 0,27% de um ponto pertencer à distribuição mas sair fora dos limites de controlo. Este risco, representado por α é denominado nível de significância, erro do tipo I ou risco do produtor e representa a probabilidade de rejeitar um lote de produtos em condições ou a probabilidade de rejeitar um processo por rendimento insatisfatório quando este produz valores aceitáveis para determinada característica da qualidade em estudo (Montgomery, 2009).

Adoptando este critério, em média, de 370 em 370 pontos vai existir um falso alarme. Este número de ponto é denominado por *Average Run Length* (ARL) e consiste no número médio de pontos que devem ser representados no gráfico até que apareça um ponto que verifique as condições de fora de controlo (Montgomery, 2009).

O ARL é uma das medidas mais utilizadas para a avaliação do desempenho das cartas de controlo. É por isso vulgar, utilizar este parâmetro para a comparação entre diferentes cartas de controlo, para perceber qual a mais adequada para a situação em causa. Para o estudo de processos que se encontram sob controlo estatístico, é desejável que o valor do ARL seja o maior possível pois, desta forma, minimizamos o número de falsos alarmes. Se por outro lado, o processo não se encontra sob controlo estatístico, é preferível a carta de controlo que apresente o menor ARL pois assim possui-se maior rapidez na detecção de possíveis alterações do processo. Podemos assim diferenciar, segundo o processo, a métrica ARL em $ARL_{Em\ Controlo}$ para processos dentro do controlo estatístico e $ARL_{Fora\ de\ Controlo}$ para processos fora do controlo estatístico.

Para as cartas de controlo de Shewhart, conhecendo-se os parâmetros da distribuição temos:

$$ARL_{Em\ Controlo} = ARL_{EC} = \frac{1}{\alpha} \quad (2.28)$$

Considerando que a probabilidade de se cometer um erro do tipo II, isto é, de se assumir que o processo está sob controlo estatístico quando na realidade não está, é identificada por β temos:

$$ARL_{Fora\ de\ Controlo} = ARL_{FC} = \frac{1}{1 - \beta} \quad (2.29)$$

Para qualquer estudo, a carta de controlo que apresente simultaneamente o maior $ARL_{Em\ Controlo}$ e o menor $ARL_{Fora\ de\ Controlo}$ deve ser escolhida como a mais eficaz (Pereira e Requeijo 2008).

2.4.2.3 Recolha de dados

A recolha de informação é um passo fundamental na implementação do SPC. É importante definir desde logo a dimensão da amostra e a frequência da amostragem. Em termos gerais, amostras maiores retiradas frequentemente, tornam mais fácil a detecção de pequenas variações no processo. No entanto, esta alternativa raramente é economicamente viável.

Para detecção de causas especiais de variação, as amostras devem seguir o princípio dos subgrupos racionais, devem ser seleccionadas de forma a maximizar a probabilidade de se encontrar diferenças entre subgrupos e diminuir a probabilidade de encontrar diferenças dentro de cada subgrupo. Desta forma, poder-se-á atribuir à variação entre subgrupos a causas especiais e à variação dentro do subgrupo a causas aleatórias. Outro aspecto a ter em conta é a homogeneidade das amostras, que devem, assim ser retiradas em períodos de tempo regulares. Este tipo de abordagem permite uma melhor estimativa do desvio-padrão do processo quando estudamos variáveis contínuas (Pereira e Requeijo 2008).

2.4.2.4 Tipos de Cartas de Controlo

As cartas de controlo usadas no SPC podem ser classificadas em dois grupos: multivariadas e univariadas. As cartas de controlo multivariadas são usadas quando é necessário estudar duas ou mais características da qualidade em simultâneo. Dentro deste grupo, incluem-se as cartas Qui-Quadrado (χ^2), cartas T^2 de Hotelling, cartas multivariadas CUSUM e EWMA. Uma grande desvantagem que surge associada a este tipo de cartas é o facto de ser difícil identificar quando ocorre um estado fora de controlo estatístico. Assim, é recomendável utilizar, adicionalmente, cartas de controlo univariadas para ajudar a identificar os momentos de ocorrência de causas especiais de variação (MacCarthy & Wasusri, 2002).

As cartas de controlo univariadas servem para o estudo de uma característica da qualidade isoladamente e permitem por isso, determinar concretamente, se a variável está sob controlo estatístico. As cartas univariadas de maior utilização são as de Shewhart, CUSUM e EWMA (Montgomery, 2009).

A escolha da carta de controlo univariada apropriada é importante para que o risco de ocorrência de riscos do tipo I e do tipo II seja minimizado. Quando os dados seguem uma distribuição normal, as cartas tradicionais de Shewhart são as mais eficientes. Caso a normalidade dos dados não se verifique, estas cartas reportam, tendencialmente, demasiados falsos alarmes. Nestes casos é recomendável a utilização de cartas que são robustas com dados não normais e com dados autocorrelacionados como a EWMA e CUSUM (MacCarthy & Wasusri, 2002).

As cartas tradicionais subdividem-se em diferentes tipos de cartas, consoante as características estatísticas que estudam, quer seja a média, mediana, desvio-padrão, amplitude ou amplitude móvel. Nos casos em que a amostra é composta exclusivamente por uma observação individual, a carta tradicional mais indicada a aplicar é a Carta de Observações Individuais e da Amplitude Móvel. Estas cartas têm especial aplicação quando o objecto de

estudo são processos químicos que recorrem a ensaios destrutivos ou quando as medições são muito dispendiosas (Pereira e Requejo 2008).

Quando se dispõe de observações individuais, não se consegue obter informação acerca da dispersão do processo, pelo que se recorre ao cálculo das chamadas amplitudes móveis, que resultam da diferença entre os valores de observações consecutivas, obtidas por

$$|X_2 - X_1|, |X_3 - X_2|, \dots, |X_m - X_{m-1}| \quad (2.30)$$

Os valores dos limites para a carta de observações individuais, X são obtidos de acordo com as seguintes expressões (Pereira e Requejo 2008):

$$LC_X = \bar{X} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m X_i \quad (2.31)$$

$$LSC_X = \bar{X} + 3\sigma_x = \bar{X} + \frac{3\overline{MR}}{d_2} \quad (2.32)$$

$$LIC_X = \bar{X} - 3\sigma_x = \bar{X} - \frac{3\overline{MR}}{d_2} \quad (2.33)$$

onde m representa o número de valores observados e \overline{MR}/d_2 é utilizado como o estimador de σ , caso os parâmetros do processo não sejam conhecidos.

Os valores dos limites para a carta de amplitudes móveis, MR são obtidos de acordo com as seguintes expressões (Pereira e Requejo 2008):

$$LC_{MR} = \overline{MR} = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^{m-1} MR_i \quad (2.34)$$

$$LSC_{MR} = D_4 \overline{MR} \quad (2.35)$$

$$LIC_{MR} = D_3 \overline{MR} \quad (2.36)$$

Os valores das constantes d_2 , D_3 e D_4 estão tabelados e o seu valor está condicionado à dimensão da amostra, n . Para este tipo de cartas, o valor de n considerado corresponde ao número de observações que constituem o cálculo da amplitude móvel.

O recurso a técnicas novas, quer em substituição quer em complemento das cartas tradicionais de Shewhart, com o objectivo de dotar as empresas de recursos mais sofisticados e eficientes de SPC, tem sido alvo de variados estudos nos últimos anos. Os condicionalismos e limitações impostas pelas cartas de Shewhart não se enquadram totalmente no actual panorama produtivo. Uma vez que consideram apenas as últimas informações, estas cartas ignoram aspectos pertinentes como a informação revelada pela sequência de dados, o que resulta numa reduzida sensibilidade para conseguir detectar pequenas variações dos parâmetros do processo. Segundo Pereira e Requejo (2008), uma das formas de lidar com estas limitações é a adopção de regras complementares na interpretação das cartas de controlo. Estas regras constam da norma ISO 8258:1991 e são as seguintes:

Tabela 2.3 – Regras para detecção de causas especiais de variação

Regra 1	Um qualquer ponto fora dos limites de acção ($\pm 3\sigma_\omega$).
Regra 2	Nove pontos consecutivos na zona C ou para além da zona C do mesmo lado da linha central.
Regra 3	Seis pontos consecutivos no sentido ascendente ou descendente.
Regra 4	Catorze pontos consecutivos crescendo e decrescendo alternadamente.
Regra 5	Dois de três pontos consecutivos na zona A, do mesmo lado da linha central.
Regra 6	Quatro de cinco pontos consecutivos na zona B ou A, do mesmo lado da linha central.
Regra 7	Quinze pontos consecutivos na zona C acima e abaixo da linha central.
Regra 8	Oito pontos consecutivos de ambos os lados da linha central, sem nenhum na zona C.

Na aplicação destas regras, considera-se que o intervalo entre o LSC e LIC, está dividido em seis zonas iguais, cada uma com uma largura de $1\sigma_\omega$ como se verifica na figura seguinte.

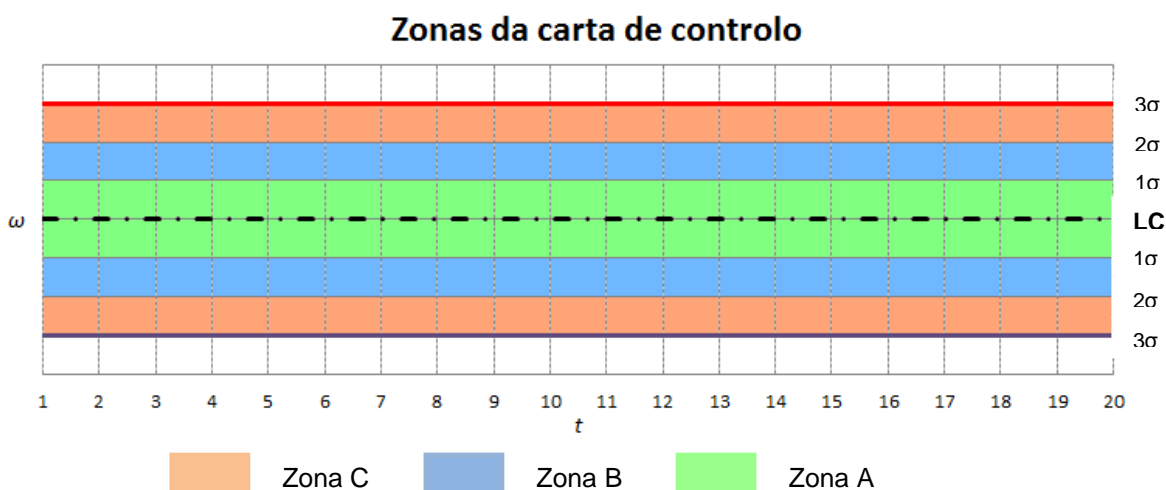


Figura 2.10 - Delimitação das zonas para cumprimento das regras nas cartas de controlo

Deve-se realçar que, a aplicação simultânea de várias destas regras, pode aumentar significativamente o número de falsos alarme, o que conduz a desperdício de custos da qualidade. A utilidade destas regras, prende-se mais com a fase 2 do SPC (Pereira e Requeijo 2008).

A outra forma para superar as limitações das cartas de Shewhart é a implementação de cartas EWMA e CUSUM que permitem aumentar a sensibilidade de detecção de causas especiais, sem necessidade de custos adicionais.

Quando se pretende estudar e controlar a média do processo através da carta EWMA, define-se a variável exponencialmente amortecida E , calculada com base na estatística Y obtida a partir dos dados em estudo. Assim, define-se a variável E no instante t da seguinte forma

$$E_t = (1 - \lambda)E_{t-1} + \lambda Y_t \quad (2.37)$$

Os valores dos parâmetros de Y , μ_Y e σ_Y^2 são calculados de forma distinta, caso o controlo seja realizado através de amostras ou observações individuais (tabela 2.4).

Tabela 2.4 – Cálculo de parâmetros de Y

Parâmetros da variável Y	Estudo de amostras	Estudo de observações individuais
μ_Y	$\mu_{\bar{X}} = \mu$	$\mu_X = \mu$
σ_Y^2	$\sigma_{\bar{X}}^2 = \sigma^2/n$	$\sigma_X^2 = \sigma^2$

Os limites de controlo para as cartas EWMA são obtidos através de

$$\begin{aligned}
 LSC_E &= E_0 + K\sigma_E \\
 LC_E &= E_0 \\
 LIC_E &= E_0 - K\sigma_E
 \end{aligned} \tag{2.38}$$

O valor da variância de E é calculado com base na variância de Y da seguinte forma

$$\sigma_E^2 = \sigma_Y^2 \left(\frac{\lambda}{2 - \lambda} \right) (1 - (1 - \lambda)^{2t}) \tag{2.39}$$

Quando o número de dados de que se dispõe para o estudo é restrito, impedindo a conveniente estimativa dos parâmetros do processo, deve-se recorrer às cartas Q. A estatística Y é desta forma substituída pela estatística Q , originando as cartas EWMAQ e CUSUMQ. O valor da estatística Q , é definido por

$$Q_r(X_r) = \Phi^{-1} \left(G_{r-2} \left(\sqrt{\frac{r-1}{r}} \left(\frac{X_r - \bar{X}_{r-1}}{S_{r-1}} \right) \right) \right), r = 3, 4, \dots \tag{2.40}$$

Onde r , representa o instante associado ao valor.

Para a carta EWMAQ, a variável representada é igualmente a variável exponencialmente amortecida, E , e obtém-se através de:

$$(E_t)_Q = (1 - \lambda)E_{t-1} + \lambda Q_t \tag{2.41}$$

Os limites de controlo para este tipo de cartas, são obtidos através das expressões em 2.31, com uma forma de cálculo de σ_E ligeiramente diferente:

$$(\sigma_E^2)_Q = \left(\frac{\lambda}{2 - \lambda} \right) (1 - (1 - \lambda)^{2t}) \tag{2.42}$$

Os valores das constantes de amortecimento, λ e do nível de controlo K , tanto para a carta EWMA como para a carta EWMAQ, são obtidos com recurso aos ábacos do anexo A, seguindo

o procedimento de Crowder. Uma vez definido o valor aceitável para o $ARL_{Em\ controle}$, deve ser definido o valor da variação, Δ que se pretende detectar

$$\Delta = \delta \sigma_{\bar{X}} \quad (2.43)$$

Uma vez calculado o valor de δ , retira-se do ábaco o valor de λ , para o respectivo valor de $ARL_{Em\ controle}$ e consequentemente o valor de K associado (Pereira e Requeijo 2008).

2.4.3 Normalidade dos dados

Em grande parte dos estudos de Gestão da Qualidade é assumido que os dados seguem uma distribuição Normal. Nos casos em que este facto é estritamente decisivo para escolher qual a abordagem a seguir, é conveniente apurar a veracidade deste pressuposto.

A metodologia gráfica, mais usada para verificar a normalidade dos dados é o Histograma. Um dos aspectos críticos na construção de um Histograma, prende-se com a convenção do número de classes a usar. Uma regra vastamente utilizada para o efeito é a Regra de Sturges e utiliza a seguinte forma para calcular o número de classes:

$$k = 1 + 3,322 \log_{10} n \quad (2.44)$$

onde k representa o número de classes do histograma e n representa o número de observações. O resultado é arredondado por excesso para o inteiro mais próximo.

A normalidade dos dados não deve ser estudada recorrendo exclusivamente a esta ferramenta gráfica, mas sim em complementariedade com testes estatísticos objectivos.

2.4.3.1 Teste do Qui-Quadrado

Este teste estatístico permite avaliar a possibilidade de aderência da distribuição de frequências de uma amostra de dimensão n , e uma distribuição teórica (Pereira e Requeijo 2008).

Os requisitos de aplicação deste teste são aleatoriedade das amostras e dimensão $n \geq 30$. Partindo do exemplo da aderência à Distribuição Normal, segue a metodologia a adoptar:

- Especificação das Hipóteses Nula e Alternativa a utilizar no teste de hipóteses:

H_0 : A população segue uma distribuição Normal

H_1 : A população não segue uma distribuição Normal

- Retirar da população uma amostra aleatória constituída por n elementos.
- Agrupar os dados amostrais em m classes.
- Determinar a frequência absoluta de cada classe, designada por frequência observada n_j tal que:

$$n = \sum_{j=1}^m n_j \quad (2.45)$$

- Considerando a Hipótese Nula verdadeira, determinar a frequência relativa esperada para cada classe, $(f_e)_j$ utilizando a distribuição Normal para a sua determinação.
- Determinar a frequência absoluta esperada para cada classe, e_j ($e_j \geq 5$) a partir de:

$$e_j = n(f_e)_j \quad (2.46)$$

em que

$$n = \sum_{j=1}^m e_j \quad (2.47)$$

No caso de existirem classes em que $e_j < 5$, devem agregar-se classes adjacentes de forma a obter novas categorias que satisfaçam a condição.

- Calcular a estatística do teste definida por

$$\chi_0^2 = \sum_{j=1}^m \frac{(n_j - e_j)^2}{e_j} \quad (2.48)$$

- Definir o nível de significância α .
- Comparar o valor da estatística do teste, χ_0^2 com o valor crítico $\chi_{\alpha,v}^2$ sendo que o número de graus de liberdade v , depende do número de classes e é dado por:

$$v = (m - 1) - r = (m - 1) - 2 \quad (2.49)$$

em que r representa o número de parâmetros da distribuição teórica. No caso da distribuição Normal, $r = 2$ pois são estimados a média e a variância da população.

- O critério de decisão é o seguinte:

A Hipótese Nula é rejeitada, para um nível de significância α , se

$$\chi_0^2 > \chi_{\alpha,v}^2 \quad (2.50)$$

A rejeição de H_0 implica que a distribuição não é Normal. Caso a condição se verifique ao contrário, não se rejeita H_0 logo admite-se que a distribuição é aproximadamente Normal.

2.4.3.2 Teste de Kolmogorov-Smirnov

O teste de Kolmogorov-Smirnov (K-S) é o mais robusto para a determinação da normalidade de dados apresentando algumas vantagens comparativamente com teste do Qui-Quadrado. Desde logo, nas situações em que a distribuição em estudo é contínua e os parâmetros e forma são conhecidos, a distribuição da estatística de teste K-S é perfeitamente definida (Pereira e Requeijo 2008).

A metodologia do teste pressupõe os seguintes passos:

- Definição da Hipótese Nula e Hipótese Alternativa:

$$H_0: F(x) = F_0(x), \text{ para todos os valores } x$$

$$H_1: F(x) \neq F_0(x), \text{ para algum valor de } x$$

Sendo $F(x)$ a função de distribuição amostral e $F_0(x)$ a função de distribuição Normal.

- Escolher uma amostra aleatória da população, composta por n elementos e ordenar os valores por ordem crescente.
- Calcular os valores de $F(x)$, $F_0(x)$ e $|S(x) - F_0(x)|$.
- Determinar o valor da estatística teste dada por:

$$D = \sup |S(x) - F_0(x)|$$

- Uma vez definido o valor do nível de significância α , comparar o valor de D com o respectivo valor crítico, D_{crit} . A obtenção do valor crítico depende da condição de conhecimento dos valores dos parâmetros da população. Caso os mesmos sejam conhecidos, o valor é retirado da tabela da Distribuição da Estatística D. Se por outro lado, os parâmetros da população são obtidos a partir dos dados amostrais, o valor crítico é retirado de acordo com a tabela da Distribuição da Estatística D de Lilliefors, como se apresenta em anexo, na tabela A.1.

Uma vez calculados e retirados estes valores, procede-se à decisão do teste. O critério de decisão para o teste de Kolmogorov Smirnov pressupõe a rejeição da hipótese nula caso $D > D_{crit}$. Nestas circunstâncias conclui-se que a distribuição não é Normal (Pereira e Requeijo 2008).

2.5 Análise de variância

As técnicas mais ancestrais de determinação da variabilidade dos processos passava por, fazendo variar os valores (níveis), um de cada vez, de determinado factor, mantendo os outros constantes, medir o efeito ou alteração consequente no *output* do processo. As limitações óbvias deste procedimento, aliadas à morosidade e elevada margem de erro, tornam pouco fiáveis os resultados obtidos. A redução da variabilidade dos processos, é um passo necessário rumo à melhoria contínua do seu desempenho. Tendo por base este conceito, surge em meados da década de 20, o Desenho de Experiências, ferramenta estatística que permite identificar, não só os factores controláveis que influenciam as características de qualidade de interesse, mas também os melhores níveis desses factores, o que permite aumentar a robustez do método (Pereira e Requeijo 2008).

No âmbito do desenho de experiências surge a análise de variância (ANOVA) como método de análise estatística bastante poderoso que consiste em separar as contribuições, de um conjunto de dados experimentais, para a variação global e testar a sua significância (Miller, 1991).

Importa desde logo definir as denominações e nomenclaturas usadas para a aplicação deste método. Genericamente, neste tipo de análises pretende-se estudar o efeito de *a-níveis* numa característica Y replicando n vezes a experiência. O valor que Y toma para o nível i e réplica j é y_{ij} . Caso os níveis a estudar seja escolhidos pelo analista, o modelo denomina-se de *efeitos fixos*, caso sejam resultado de uma amostra aleatória, assume essa denominação. No caso de aplicação do modelo de efeitos fixos, as conclusões retiradas só são válidas para essa gama de valores, não podendo ser extrapolados para todo o universo de níveis (Pereira e Requeijo 2008).

A Variação Total dos dados ou Soma Total dos Desvios Quadráticos é obtida da seguinte forma:

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{Y}..)^2 \quad (2.51)$$

com $(N - 1)$ graus de liberdade.

Tal como o nome indica, este valor é obtido através da soma dos quadrados dos desvios de cada observação em relação à média global.

Esta variação total pode ser decomposta na Soma dos Desvios Quadráticos entre os vários níveis e na Soma dos Desvios Quadráticos dentro dos níveis ou Erro:

$$SS_B = n \sum_{i=1}^a (\bar{Y}_{i.} - \bar{Y}_{..})^2 \quad (2.52)$$

com $(a - 1)$ graus de liberdade

$$SS_W = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{Y}_{..})^2 \quad (2.53)$$

Com $(N - a)$ graus de liberdade

$$SS_T = SS_B + SS_W \quad (2.54)$$

Estabelece-se, desta forma, a seguinte relação de graus de liberdade:

$$N - 1 = (a - 1) + (N - a) \quad (2.55)$$

onde $N = a \cdot n$.

Os quocientes entre as duas variações e o respectivo número de graus de liberdade, resulta nas variâncias das mesmas. Estas são designadas por Desvio Quadrático Médio sendo identificadas por MS_B e MS_W :

$$MS_B = \frac{SS_B}{(a - 1)} \quad (2.56)$$

$$MS_W = \frac{SS_W}{(N - a)} \quad (2.57)$$

Depois de calculadas estas variáveis, a seguinte tabela pode ser construída.

Tabela 2.5 – Exemplo de tabela ANOVA

Fonte de Variação	SS	Graus de liberdade	MS	F_0
Entre níveis	SS_B	$(a - 1)$	$SS_B / (a - 1)$	MS_B / MS_W
Dentro dos níveis / Erro	SS_W	$(N - a)$	$SS_W / (N - a)$	
Total	SS_T	$N - 1$		

Uma vez obtido o valor de F_0 , procede-se ao seguinte teste de hipóteses:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_n \quad (2.58)$$

$$H_1: \mu_i \neq \mu_j$$

Caso o valor de F_0 seja superior ao valor crítico da distribuição de Fischer, $F_{\alpha; (a-1); (N-a)}$ a hipótese nula é rejeitada concluindo-se que existem diferenças significativas entre os níveis. De realçar que o teste é sempre unilateral à direita pois só importa perceber se a variância entre níveis é superior ao erro (Pereira e Requeijo 2008).

A aplicabilidade da ANOVA *one-way*, tem associada o cumprimento dos seguintes pressupostos:

- Os dados amostrais e os seus resíduos, seguem uma distribuição Normal;
- Verifica-se homogeneidade de variâncias das amostras;
- Amostras aleatórias simples e independentes.

A verificação da homogeneidade de variâncias pode ser feita com recurso a diversos testes estatístico como teste de Cochran, teste de Bartlett e/ou teste de Levene. Em todos estes testes, as hipóteses em análise são as seguintes

$$\begin{aligned} H_0: \sigma_1^2 &= \sigma_2^2 = \dots = \sigma_n^2 \\ H_1: \sigma_i^2 &\neq \sigma_j^2 \end{aligned} \quad (2.59)$$

O teste de Cochran, baseia-se na comparação entre o maior valor da variância com as restantes. O valor da estatística, C é dado por

$$C = \frac{s_{max}^2}{\sum_{i=1}^k s_i^2} \quad (2.60)$$

onde s_{max}^2 representa o valor máximo de todas as variâncias e o denominador o somatório de todas as variâncias observadas.

Este valor deve ser comparado com o valor $C_{critico}$ tabelado de tal forma que, caso $C > C_{critico}$ conclui-se que, por este teste, a variância não é homogénea.

A aplicabilidade dos outros dois testes, está condicionada à normalidade dos dados. Caso os dados sigam uma distribuição Normal, o teste de Bartlett apresenta um melhor comportamento que o teste de Levene. Se a hipótese de normalidade dos dados for rejeitada, o teste de Levene é mais adequado para testar a homogeneidade de variâncias.

A estatística do teste de Bartlett é dada por

$$B_0 = \frac{q}{c} \quad (2.61)$$

onde

$$q = (N - k) \times \ln s_p^2 - \sum_{i=1}^k [(n_i - 1) \times \ln s_i^2] \quad (2.62)$$

$$c = 1 + \frac{1}{3(k-1)} \left(\sum_{i=1}^k \frac{1}{n_i} - \frac{1}{N-k} \right) \quad (2.63)$$

$$s_p^2 = \frac{\sum_{i=1}^k (n_i - 1) s_i^2}{N - k} \quad (2.64)$$

$$s_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^k (y_{ij} - \bar{y}_{i.})^2}{n_i - 1} \quad (2.65)$$

O critério de decisão para o teste de hipóteses é a rejeição da hipótese nula caso $B_0 > Q_{[1-\alpha; k-1]}$. Este último, representa o valor do quantil $(1-\alpha) \times 100\%$ da distribuição Qui-Quadrado com $(k-1)$ graus de liberdade.

Finalmente, o teste de Levene consiste em transformar os dados amostrais e aplicar a ANOVA a estes. A transformação proposta por Levene nos anos 70 é

$$z_{ij} = |x_{ij} - \bar{x}_{i.}| \quad (2.66)$$

onde x_{ij} representa os dados originais e $\bar{x}_{i.}$ a média do nível i para os dados originais.

Se a estatística F , da ANOVA dos dados transformados for significativa, a hipótese nula é rejeitada.

Caso se comprove que os dados não seguem uma distribuição normal, a abordagem a seguir passa pelo estudo não paramétrico. Como são menos restritos nos requisitos, este tipo de estudos não é tão potente na identificação de diferenças significativas entre os dados. O teste não paramétrico usado como alternativa à ANOVA é o teste de Kruskal –Wallis (Ruxton, Bea, & Am, 2008).

O teste de Kruskal-Wallis pretende estudar se a função distribuição cumulativa das observações de cada nível, são semelhantes entre si. Assim, é definido o seguinte teste de hipóteses para o teste:

$$\begin{aligned} H_0: F_1 &= F_2 = \dots = F_k \\ H_1: F_i &\neq F_j \end{aligned} \quad (2.67)$$

A estatística do teste, H é dada por

$$H = \frac{12}{n(n+1)} \sum_{i=1}^k n_i \bar{R}_i^2 - 3(n+1) \quad (2.68)$$

onde \bar{R}_i^2 representa a média dos *ranks* das n_i observações do nível i .

A hipótese nula é rejeitada caso $H > h_\alpha$ sendo h_α o valor tal que $P[H > h_\alpha] = \alpha$. Como neste teste, a estatística H é discreta, é preferível utilizar o valor de p como medida de plausibilidade da hipótese nula. O valor p é dado por:

$$p = P[H \geq H_{calc}] \quad (2.69)$$

Capítulo III – Caracterização do caso de estudo e metodologia

3.1 Introdução

Os dados utilizados neste estudo foram facultados pelo Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge e encontram-se representados em Anexo.

O Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge (INSA) é um organismo público tutelado pelo Ministério da Saúde, mas que goza de autonomia científica, técnica, administrativa, financeira e possui ainda património próprio. Tendo sido fundado em 1899 pelo médico e humanista Ricardo Jorge, o Instituto funcionou sempre como braço laboratorial do sistema de saúde nacional do país. Nesta qualidade, o INSA tem como missões:

- Desempenho de funções como laboratório do Estado para o sector da saúde;
- Laboratório Nacional de referência;
- Observatório Nacional de saúde.

No que diz respeito à massa crítica do INSA, são mais de 600 trabalhadores das quais mais de 50% tem formação universitária, incluindo 60 com grau de doutor ou equivalente.

Relativamente à infraestrutura, o INSA dispõe de unidades operativas na sede, em Lisboa, dois centros no Porto e um centro em Águas de Moura.



Figura 3.1 - Edifício principal da sede em Lisboa do INSA (retirada do sítio do INSA)

Enquanto Laboratório do Estado para a área da saúde, o Instituto tem a missão fundamental de contribuir para ganhos em saúde pública através da investigação, desenvolvimento tecnológico, actividade laboratorial de referência, observação da saúde e vigilância epidemiológica. Adicionalmente, tarefas como a coordenação da avaliação externa da qualidade laboratorial, difusão da cultura científica e prestação de serviços nesta área, fazem parte dos pressupostos organizacionais do Instituto.

Em termos de política de qualidade, o sistema de Gestão da Qualidade do INSA segue normas de referência, “Sistemas de Gestão da Qualidade – Requisitos” norma NP EN ISO 9001: 2000, Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração (ISO/IEC 17025: 2005/Cor:2006) e Laboratórios clínicos e Requisitos particulares da qualidade e competência. (ISO 15189:2007).

O Instituto está sub-dividido, em termos técnico-científicos, em seis departamentos:

- Departamento da Alimentação e Nutrição;
- Departamento de Doenças Infecciosas;
- Departamento de Epidemiologia;
- Departamento de Genética Humana;
- Departamento de Promoção da Saúde e Prevenção das Doenças Não Transmissíveis;
- Departamento de Saúde Ambiental.

Como a área de estudo da dissertação incide num processo desenvolvido no âmbito do Departamento da Alimentação e Nutrição, só este será explorado.

O Departamento de Alimentação e Nutrição (DAN) é responsável por desenvolver actividades com o propósito de obter ganhos em saúde pública, estudando aprofundadamente situações nas áreas de alimentação e nutrição humana. O DAN procura prevenir doenças de origem alimentar e melhorar o estado nutricional da população através de investigação e desenvolvimento contínuo. Para cumprir com as atribuições gerais do Instituto, o DAN colabora com instituições congénères, nacionais e internacionais como a Organização Mundial de Saúde (OMS), a Organização para a Agricultura e Alimentação das Nações Unidas (FAO) e a Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (EFSA).

O Departamento tem implementado um sistema de gestão da qualidade, acreditado pelo IPAC segundo a norma ISO 17025, na área de análises de alimentos e produtos agroalimentares.

De entre os vários métodos acreditados, destaca-se o método alvo de estudo nesta dissertação:

Tabela 3.1 - Acreditação do ensaio em estudo (retirado do formulário de acreditação L0427 do IPAC)

Produto	Ensaio	Método	Categoria
Géneros Alimentícios	Análise multielementar – Determinação do teor de estrôncio, cobalto, cobre, manganês, zinco, crómio, cádmio, níquel, arsénio, selénio, chumbo por espectrometria de massa acoplada a plasma Indutivo (ICP-MS)	DAN URM-R-PE10_02 L	0

3.2 Material e métodos

De acordo com o Sistema de Gestão da Qualidade (SGQ), todos os procedimentos devem ser incluídos na pirâmide de documentação, como ilustrado na figura 3.2.



Figura 3.2 – Pirâmide de documentação

Genericamente, a pirâmide divide-se em três níveis: o nível superior ou 1º nível, do Manual de Qualidade (MQ) o 2º nível, dos procedimentos gerais, o 3º nível, do procedimento específico e o nível base que inclui a documentação utilizada em toda a pirâmide.

De uma forma genérica, o MQ é responsável por descrever a resposta do sistema da qualidade aos requisitos impostos pelo cliente. O guia do sistema, fornecido pelo MQ serve de apoio à auditoria externa para verificar as evidências de que os requisitos estão a ser cumpridos. Os elementos que, no caso, não sejam aplicáveis ao pretendido pelo cliente, devem ser perfeitamente identificados e explanadas as razões da sua inaplicabilidade. Em termos da estrutura corporativa, o MQ está no nível da direção. Como tal, para além do descrito acima, é responsável por estabelecer a política usada. É esta política que vai descrever o sistema, definir o compromisso com a qualidade, estabelecer as relações inter e intra-departamentais e a sequência dos processos do sistema da qualidade e por fim controlar.

O 2º nível, dos procedimentos gerais, surge ao nível da gestão departamental, onde se define quais os procedimentos do sistema, mostrando passo a passo o que deve suceder. Adicionalmente, serve para demonstrar os fluxos normais de informação e os controlos interdepartamentais que devem existir. Em empresas de menor dimensão, pode-se dar o caso de fusão do 1º e 2º nível num só documento, para efeitos de sintetização.

O 3º nível, engloba-se no nível mais operacional da organização e é responsável pela descrição das instruções de trabalho, de como se faz na prática. Estas instruções servem de guião para as pessoas que lidam directamente com os processos específicos, fornecendo as informações necessárias para o correcto desempenho destas tarefas.

Todos este sistema piramidal, está sustentado por uma série de relatórios e/ou formulários, cujo preenchimento permite assegurar a eficácia dos registos da qualidade.

Para uma melhor compreensão da metodologia que serve de base deste estudo, é apresentado de seguida, um apanhado dos pontos fundamentais descritos no “*Procedimento Específico para Determinação simultânea do teor de elementos traço em alimentos por espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS)*”.

3.2.1 Material e instrumentos utilizados

Como consta no Procedimento Específico para Determinação simultânea do teor de elementos traço em alimentos por espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS), fornecido pelo Instituto, os materiais e instrumentos utilizados são os seguintes:

Material:

- Micropipetas calibradas, de volume fixo e volume variável, e respectivas pontas;
- Tubos de centrifuga em PFA ou PP (10 a 50 ml);
- Frascos de PFA de vários volumes;
- Balões volumétricos em PFA ou PP de vários volumes;
- Copos em PFA ou PP de vários volumes;
- Provetas em PFA ou PP de vários volumes;
- Funis em PFA ou PP.

Instrumentos:

- Balança analítica com resolução de 0,0001 g;
- Sistema em linha de adição de padrão interno;
- Microondas;
- Espectrómetro de massa acoplado a plasma indutivo (ICP-MS);
- Destilador de ácidos;
- *Traceclean*.

3.2.2 Reagentes e Padrões

A correcta aplicação desta técnica, requer o uso dos seguintes reagentes e padrões:

- Água ultrapura de grau 1;
- Ácido nítrico destilado;
- Peróxido de hidrogénio;
- Soluções de padrão para calibração e controlo de qualidade interno;
- Solução de padrão interno;
- Branco composto por água e as mesmas quantidades de ácido e padrão interno que constituem as soluções de calibração;
- Solução de optimização do equipamento;
- Materiais de referência.

3.2.3 Tratamento do material

De acordo com o procedimento, neste tipo de determinações, não devem ser utilizados materiais de vidro. Os instrumentos constituídos por PFA ou outros materiais resistentes, devem ser lavados no *traceclean* sendo que o restante material que não suporta o contacto com ácido concentrado, deve ser imerso em soluções diluídas de ácido nítrico durante um período não inferior a 8 horas. Após este procedimento, todo o material deve ser passado por água ultrapura. Pretende-se com estes procedimentos, minimizar o risco de contaminações entre análises.

3.2.4 Preparação de amostras

O objecto de interesse das amostras é exclusivamente a parte edível, ou seja a parte comestível do alimento, pelo que os resultados apenas podem ser associados a esta parte. A preparação da amostra para introdução no ICP-MS, deve ser feita com auxílio exclusivo de água ultrapura. O uso de objectos de natureza metálica é evitado ao máximo, promovendo-se o uso de materiais plásticos ou cerâmicos. Caso haja necessidade de triturar a amostra, o instrumento deve utilizar apenas lâminas de titânio.

Outro aspecto importante prende-se com o armazenamento das amostras para estudo. Para garantir a fiabilidade do estudo, é vital que não haja alterações da composição das amostras. Por forma a evitar que tal aconteça, alguns procedimentos devem ser seguidos, como a minimização do tempo que medeia a preparação da amostra e a sua análise e o cumprimento das regras de conservação associadas às diferentes tipologias de amostras.

3.2.5 Digestão por microondas

O primeiro passo neste procedimento passa por colocar um vaso constituído por PTFE, na balança e, após tarar, pesar entre 0,1 a 1g da amostra em questão. Devem ser pesados, no mínimo, dois replicados para cada amostra. O vaso é depois fechado e inserido no rotor que se insere no microondas. Este rotor deve conter, para além do vaso com a amostra, pelo menos um vaso com branco, todos os reagentes menos a amostra e um vaso com uma amostra de controlo de qualidade. O procedimento de composição e fecho do rotor deve ser feito na chamada sala limpa, onde o número e tamanho de partículas permitidas por volume de ar, está estritamente identificado e controlado.

Após o processo de digestão, o rotor volta à sala limpa e, depois de os vasos atingirem a temperatura ambiente, o conteúdo do vaso da amostra é transferido para um balão volumétrico adequado que é de seguida perfurado de água. Consoante as necessidades experimentais, nesta fase pode ser feita uma diluição com água acidificada.

3.2.6 Análise no ICP-MS

Como descrito previamente neste trabalho, a existência de interferências isobáricas é um factor a ter em conta nas análises por ICP-MS. Como tal, por forma a corrigi-las, devem ser seleccionados os isótopos adequados e aplicadas as respectivas equações de correcção. Estas equações podem ser seleccionadas directamente através do software do instrumento, mas, uma vez que as equações definidas pelo fabricante poderão não ser as mais acertadas, é recomendado conduzir um estudo paralelo. Para o efeito, são preparadas soluções dos possíveis elementos interferentes, para leitura das massas dos isótopos que podem ser afetados. Na tabela seguinte, são mostrados alguns exemplos de equações de correcção:

Tabela 3.2 - Exemplos de equações de correcção (Retirado do procedimento específico DAN URM-PE10_01 L)

Elemento	Isótopo recomendado	Equação de correcção
As	⁷⁵ As	⁷⁵ As = ⁷⁵ M - 3.13220 ⁷⁷ ArCl
Se	⁸² Se	⁸² Se = ⁸² M - 1.001 ⁸³ Se
Pb	²⁰⁸ Pb	²⁰⁸ Pb = ²⁰⁸ M + ²⁰⁷ Pb + ²⁰⁶ Pb

A gama de trabalho definida para o método, varia consoante o elemento a estudar, segundo a tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Gamas de trabalho para os diferentes elementos (Retirado do procedimento específico DAN URM-PE10_01 L)

Elemento	Gama ($\mu\text{g.l}^{-1}$)
Mn	0,25 – 30
As, Cd, Co, Cu e V	0,25 – 50
Pb, Sr e Ni	0,50 – 30
Cr, ^{77}Se e ^{82}Se	0,50 – 50
Zn	2,5 – 50

No que diz respeito às curvas de calibração, é preparada diariamente uma solução diluída com concentração de $500 \mu\text{g.l}^{-1}$ a partir de soluções padrão comerciais. Desta solução, preparam-se mais 2 diluições, uma com volume final de 10 ml e outra com 50 ml, usadas para elaboração das respectivas curvas de calibração. O ajuste das rectas obtidas, aos valores amostrais é feito de forma automático pelo software do equipamento e tem por base o método dos mínimos quadrados. As curvas de calibração são aceites como válidas caso o valor do coeficiente de correlação linear seja igual ou superior a 0,99995.

Em termos de controlo de qualidade interno, no início e no fim de cada sequência de medição de amostras, é lido um branco e de seguida o chamado controlo interno de qualidade. Caso seja verificado algum desvio, procede-se à elaboração de uma nova curva de calibração.

Os critérios de aceitação adoptados para as medidas de controlo interno são as seguintes:

para amostras padrão, $x_{ref} \pm 0,1x_{ref}$

para padrão interno aceita-se recuperações entre 80 a 120%

para materiais de referência, sempre que a incerteza reportada seja inferior a 10% do valor certificado, $x_{ref} \pm 0,1x_{ref}$

para os valores replicados, o valor do coeficiente de variação não deve ultrapassar os 10%

.

3.2.7 Leitura dos resultados

Os resultados obtidos neste método podem ser expressos nas seguintes medidas, mg.kg^{-1} , $\mu\text{g.kg}^{-1}$, mg.l^{-1} ou $\mu\text{g.l}^{-1}$.

A fórmula de cálculo do resultado na unidade $\mu\text{g.kg}^{-1}$ é a seguinte

$$C = CA \cdot V \cdot \frac{f}{m} \quad (2.46)$$

onde CA representa a concentração em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, obtida através da curva de calibração, V o volume em ml, m a massa da toma para a amostra em ensaio em g e f o factor de diluição.

3.3 Metodologia proposta

O estudo aqui apresentado, tem por base o procedimento analítico de *Determinação simultânea do teor de elementos traço em alimentos por espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS)*, realizado no Laboratório de Materiais de Referência sito no Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge. Os elementos em estudo são o crómio (Cr), cobalto (Co), manganês (Mn), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn), arsénio (As), selénio (Se), estrôncio (Sr), cádmio (Cd) e chumbo (Pb). Para estes elementos são estudados os seguintes isótopos:

Tabela 3.4 – Isótopos dos elementos estudados

Elemento	Crómio	Cobalto	Manganês	Níquel	Cobre	Zinco
Isótopo	52Cr	Co	Mn	60Ni	Cu	Zn
Elemento	Arsénio	Selénio	Estrôncio	Cádmio	Chumbo	
Isótopo	As	77Se	Sr	111Cd	208Pb	

Todo o trabalho desenvolvido na aplicação desta metodologia, tem por base dados históricos fornecidos pelo Instituto. Para além dos valores amostrais considerados, são também utilizados como ponto de partida para o estudo, alguns valores de controlo determinados internamente pelo Laboratório, como os limites de detecção e de quantificação. Para que se possa atingir os objectivos propostos, no que concerne à aplicação das ferramentas estatísticas necessárias, é feito uso, de forma complementar, dos *softwares Microsoft Office Excel 2007 e Statistica*.

De acordo com os objectivos definidos pretende-se, por um lado, estimar os parâmetros do processo e calcular o LQ para comparar com os valores actuais, e por outro construir cartas adequadas para o controlo dos brancos instrumentais do ICP-MS.

Na tabela 3.5, estão referidos os valores considerados actualmente para o método ICP-MS.

Tabela 3.5 - Limites para os brancos instrumentais (dados fornecidos pelo INSA)

Elemento	LD (ppb)	LQ (ppb)
52Cr	0,019	0,400
Co	0,019	0,100
Mn	0,017	0,100
60Ni	0,018	0,400
Cu	0,013	0,100
Zn	0,062	1,250
As	0,010	0,100
77Se	0,016	0,400
Sr	0,031	0,250
111Cd	0,009	0,100
208Pb	0,018	0,250

Pela análise da tabela, verifica-se que a variação do valor de LD, de elemento para elemento, é bastante inferior quando comparada com os valores de LQ. Outro facto claro, é o elevado valor tanto do LD como do LQ, para o elemento Zn. Esta questão está relacionada com a facilidade de contaminação com Zn no meio laboratorial.

3.3.1 Estimativa de parâmetros do processo pelo SPC

A abordagem inicial passa pela determinação dos parâmetros do processo. A metodologia aplicada, está descrita no diagrama da figura 3.3.

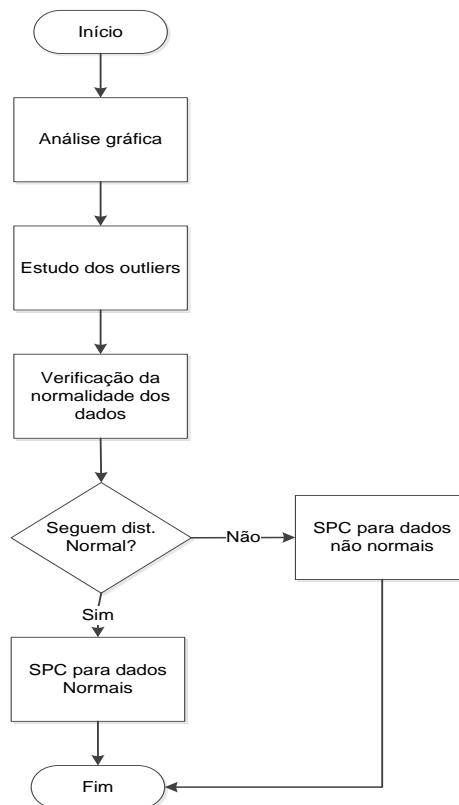


Figura 3.3 - Metodologia para estimativa dos parâmetros do processo

A análise gráfica das séries completas é uma representação simples da dispersão dos dados em geral, que permite identificar padrões e/ou tendências. A utilidade desta representação prende-se com a possibilidade que dá para, de forma simples e directa, compreender o comportamento geral dos dados. Apesar de por vezes permitir identificar pontos muito distantes da média global de valores, por mera observação não podem ser tomadas decisões fundamentadas estatisticamente, quanto à necessidade de remover esses pontos do estudo.

Para esse efeito recorre-se à análise Box-Plot para o estudo dos *outliers*. Com esta análise, determinam-se os valores extremos e os *outliers*, que são eliminados do estudo, caso sejam superiores ao LQ que consta da tabela 3.5. Uma vez que a exactidão e precisão dos dados amostrais são garantidas para medições obtidas para valores maiores ou iguais ao LQ, só estes podem ser considerados como valores atípicos reais.

Uma vez eliminados os valores extremos e outliers, o passo seguinte da metodologia adoptada para por, com recurso à carta das observações individuais e das amplitudes móveis X-MR, localizar possíveis causas especiais de variação.

Antes de se proceder à construção das cartas de controlo adequadas, é necessário perceber se os dados seguem uma distribuição Normal. Para o estudo da normalidade dos dados, recorre-se à construção de um histograma e aplica-se os testes do Qui-Quadrado e Kolmogorov-Smirnov. A determinação do número de classes de cada histograma é feita através da Regra de Sturges, demonstrada pela equação 2.44. Uma vez validada ou rejeitada a normalidade dos dados, a elaboração da carta de controlo adequada, permite estimar os parâmetros do processo que são posteriormente utilizados para calcular novos valores do LQ.

3.3.2 Implementação das cartas de controlo adequadas

Para implementar cartas de controlo para os brancos da metodologia ICP-MS, importa fazer uma caracterização das séries para cálculo dos parâmetros estatísticos e perceber se existem

diferenças significativas quer entre os tipos de brancos quer entre as matrizes de análise. A metodologia a seguir para este estudo é a descrita na figura 3.4.

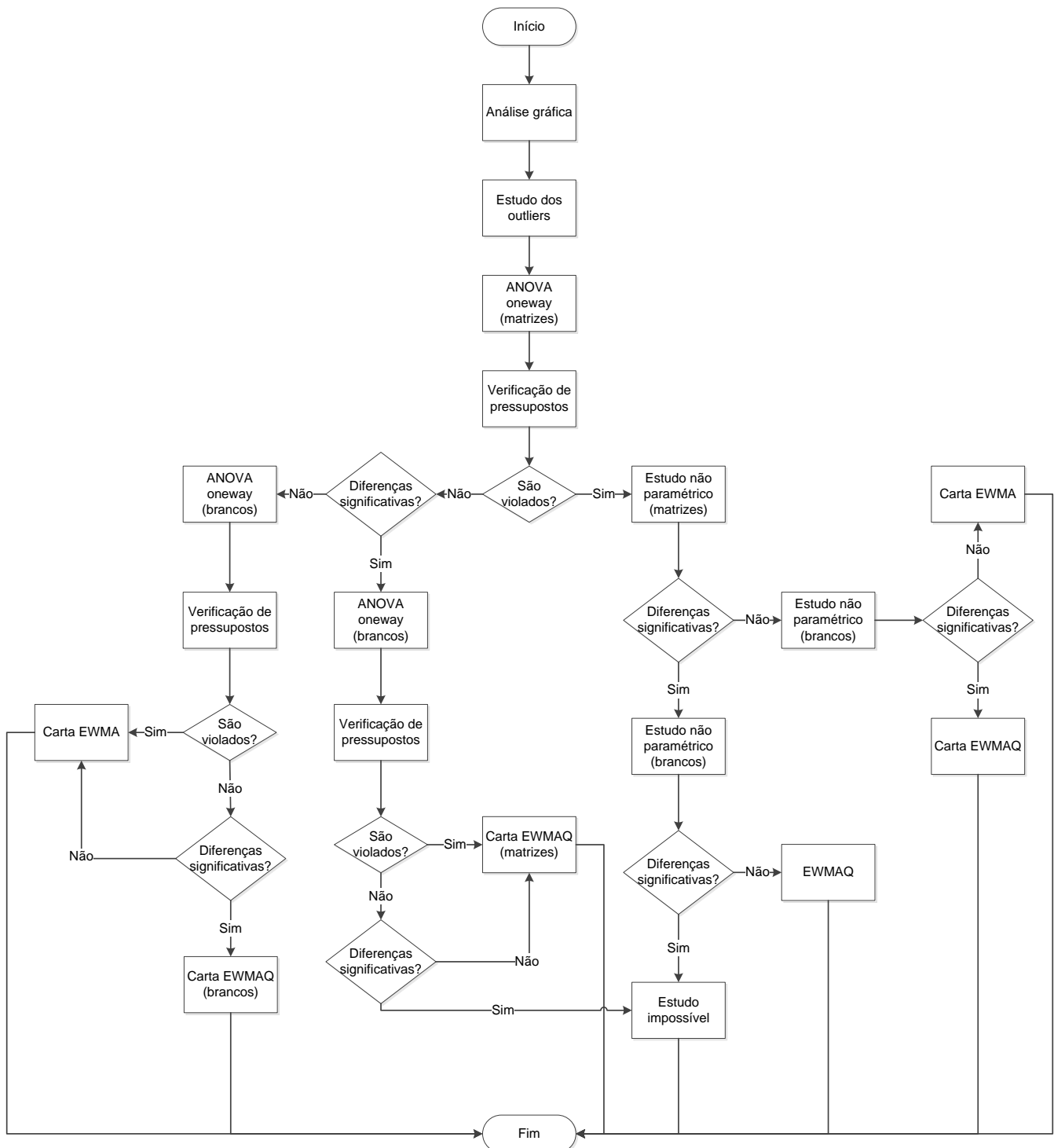


Figura 3.4 - Metodologia de análise das variâncias

Os dois primeiros pontos desta metodologia, análise gráfica e estudo dos *outliers*, são coincidentes com a análise feita no ponto anterior, pelo que o passo seguinte é aplicação de ANOVA *one-way* para os dados separados por matrizes. Os dados considerados para este

estudo são os que permanecem após a remoção dos valores extremos e/ou *outliers* tal como é apresentado no anexo D, na tabela D.1.

Para efeitos de simplificação na denotação das matrizes envolvidas, são utilizadas abreviaturas, de acordo com a seguinte tabela:

Tabela 3.6 - Legenda de denominações usadas para as matrizes

Matriz	Denominação usada
Arroz	Ar
Quinoa	Q
Perá-Maçã	PM
Quinoa-Amaranthus	QA
Tomate	T
Caranguejo enlatado	CE
Ácido Tartárico	AT
Resina Colofónica	RC
Milho	Mi
Rolha de cortiça	Rco
Mel	Me
Rolha de cortiça aglomerado	Rca
Alface + Batata + Couve	ABC
Água das hortas	AH
Alface	Al
Batata com e sem casca	Bc
Solos	S

Uma vez organizados os valores por matriz, insere-se os mesmos no *software* Statistica para construir as respectivas tabelas ANOVA *oneway*. De seguida, avalia-se o cumprimento dos pressupostos ANOVA, nomeadamente a normalidade dos resíduos e a homogeneidade de variâncias. Caso estes pressupostos sejam violados, há necessidade de recorrer ao estudo não paramétrico, através do teste de Kruskal-Wallis.

Se os pressupostos são verificados, procede-se à elaboração da ANOVA *oneway* para os brancos. Antes disso é importante reter se são comprovadas diferenças significativas entre as matrizes. Caso haja diferenças significativas entre as matrizes, e após o estudo ANOVA para os brancos com verificação positiva dos pressupostos, permita concluir que também existem diferenças significativas entre os brancos, o estudo é impossível. Se por outro lado não existirem diferenças significativas para os brancos ou os pressuposto não se verificarem, conclui-se que as cartas de controlo adequadas são as EWMAQ para matrizes.

Caso não hajam diferenças significativas entre as matrizes, o estudo ANOVA para os brancos pode conduzir a duas soluções possíveis: se os pressupostos desta ANOVA são violados ou em caso de violação não existem diferenças significativas, a carta de controlo adequada é a EWMA, se os pressupostos forem verificados positivamente e se existirem diferenças significativas entre os brancos, a carta de controlo adequada é a EWMAQ para brancos.

Capítulo IV – Discussão e análise de resultados

As metodologias apresentadas no ponto 3.3 são aplicadas para os dados de todos os elementos sendo que, de seguida, apenas se apresenta o referente ao elemento As. As análises aos restantes elementos são análogas e encontram-se detalhadas em anexo.

4.1 Determinação dos parâmetros do processo

No gráfico da série completa do As, figura 4.1, pode-se verificar a existência de um padrão de valores mais elevados entre as amostras 24 e 27 e que entre as amostra 57 e 70 ocorre uma grande variação de valores. De resto, pode-se concluir que existe alguma homogeneidade de valores, havendo pouca dispersão dos mesmos.

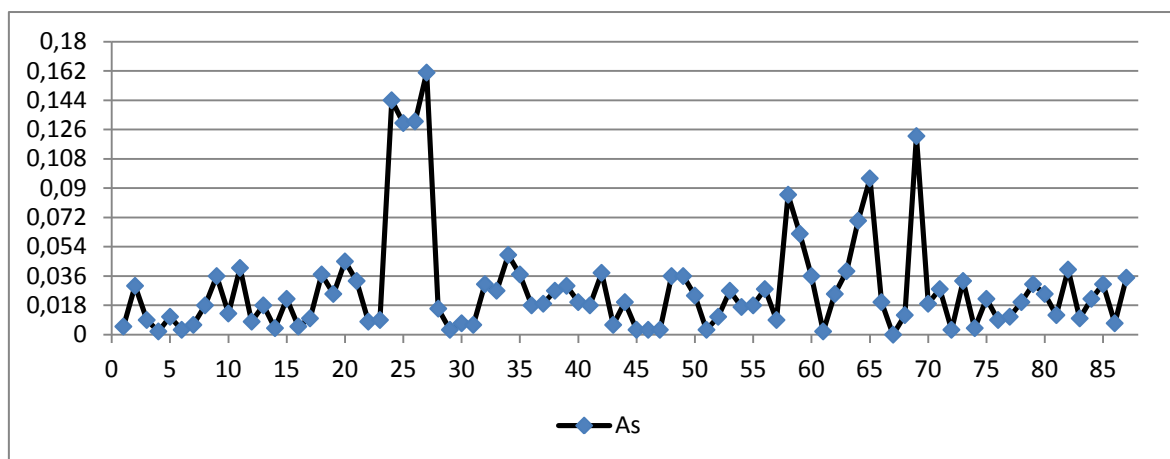


Figura 4.1 -- Gráfico da série de dados completa do elemento As

Pela simples observação do gráfico da figura 4.1, é possível perceber que existem valores atípicos, *outliers* que devem ser eliminados antes de se poder fazer um estudo estatístico válido. Recorrendo ao *software* Statistica, constrói-se o gráfico das médias como se mostra de seguida para o elemento As.

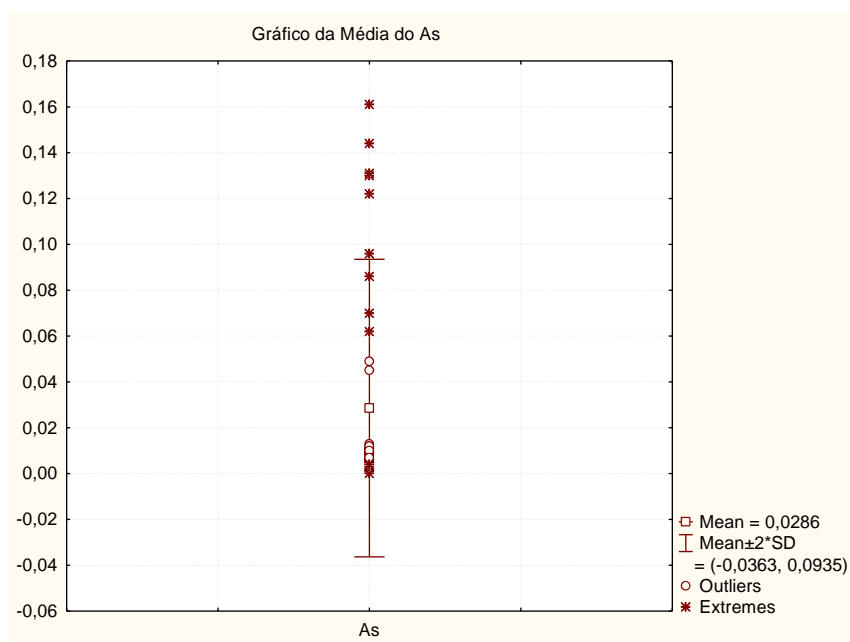


Figura 4.2 -- Gráfico Box plot para o As

Pela análise deste gráfico, conclui-se que a média amostral se situa nos 0,028 ppb e que acima do LQ (0,100 ppb), temos quatro valores extremos. Após a remoção destes valores, obtém-se o gráfico da figura 4.3.

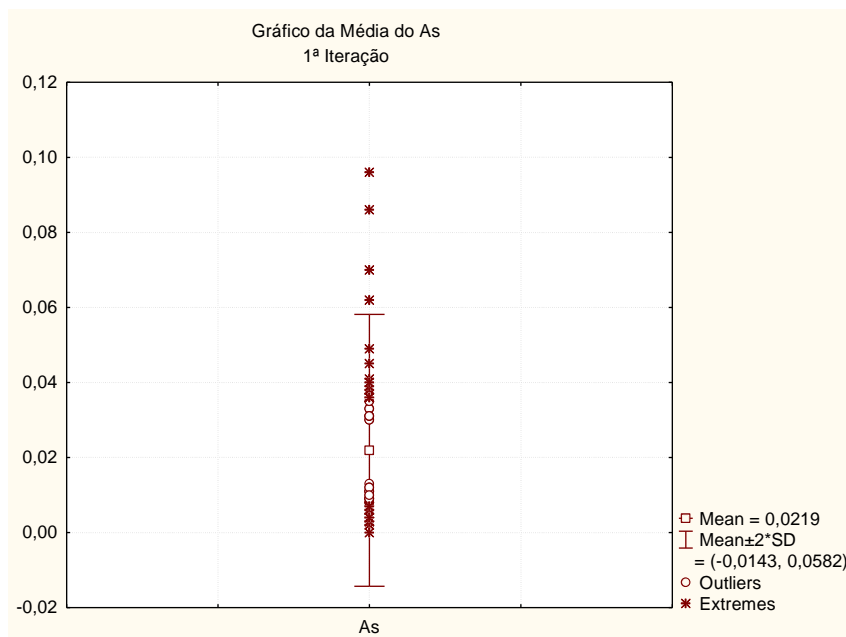


Figura 4.3 -- Gráfico iterado Box plot para o As

O valor da média passa a 0,022 ppb e, apesar de ainda existirem valores *outliers* e extremos, como estamos na zona abaixo do LQ, as medições não são consideradas exactas e precisas pelo que não podemos tirar ilações acerca dos mesmos.

Para o estudo da normalidade, é construído o gráfico abaixo representado.

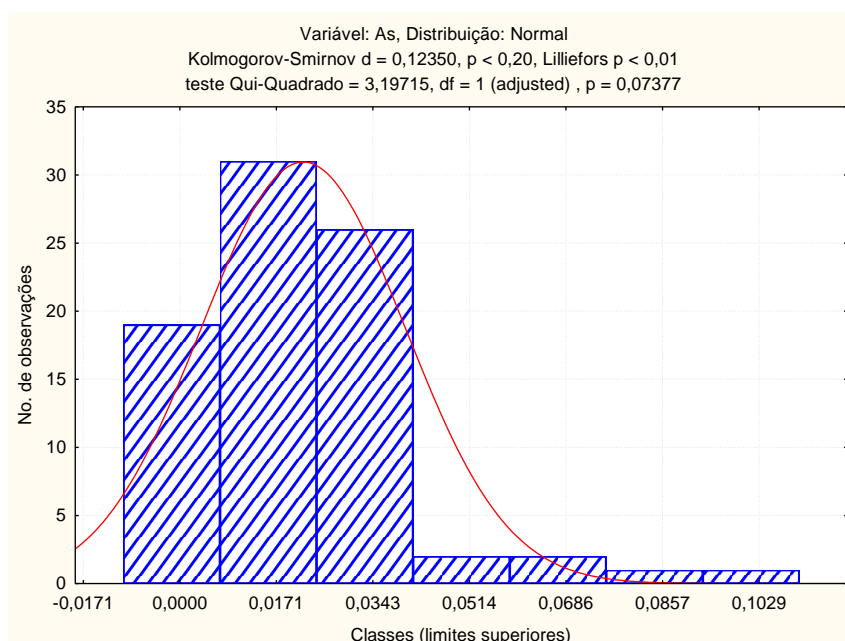


Figura 4.4 - Histograma e resultados de testes à Normalidade dos dados do As

O número de classes do histograma, para todos os elementos, calculado com base na Regra de Sturges, estão sintetizados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Tabela resumo do número de classes pela Regra de Sturges

Regra de sturges										
As	Pb	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Se	Sr	Cd
7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7

Como o número de observações para todos elementos é, sensivelmente o mesmo, o número de classes do histograma é o mesmo e toma o valor 7.

A representação gráfica dos histogramas de todos os elementos, bem como os resultados dos testes aplicados encontram-se no anexo C (figura C.28 a figura C.37), sendo que, de seguida, se apresenta toda a informação associada, na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Tabela resumo do teste à normalidade dos dados para todos os elementos

Estatística		Estudo da Normalidade dos dados										
		As	Pb	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Se	Sr	Cd
K-S	D	0,124	0,146	0,211	0,151	0,375	0,191	0,160	0,228	0,166	0,143	0,106
	D _{crítico}	0,098	0,095	0,096	0,102	0,104	0,100	0,102	0,105	0,104	0,116	0,099
	Decisão	rejei. H_0	rejei. H_0	rejei. H_0	rejei. H_0	rejei. H_0	rejei. H_0	rejei. H_0	rejei. H_0	rejei. H_0	rejei. H_0	rejei. H_0
Qui-Quadrado	χ_0^2	3,197	22,515	14,192	14,131	-	-	10,956	15,774	14,927	7,692	7,083
	$\chi_{\alpha,v}^2$	0,711	0,711	0,711	0,711	0,711	0,711	0,711	0,711	0,711	0,711	0,711
	Decisão	rejei. H_0	rejei. H_0	rejei. H_0	rejei. H_0	rejei. H_0	rejei. H_0	rejei. H_0	rejei. H_0	rejei. H_0	rejei. H_0	rejei. H_0

Pela análise da tabela 4.2, retira-se que para ambos os testes, em todos os elementos, rejeita-se a Hipótese Nula H_0 , logo os dados não seguem distribuições Normais. No passo seguinte, recorre-se ao SPC para determinar possíveis causas especiais de variação e posteriormente os parâmetros do processo.

As cartas usadas para o efeito, tendo em conta que os dados analisados consistem em observações individuais, são as Cartas de Observações Individuais e Amplitudes. Nos gráficos da figura 4.5 e 4.6, apresentam-se as cartas de controlo obtidas para o elemento As.

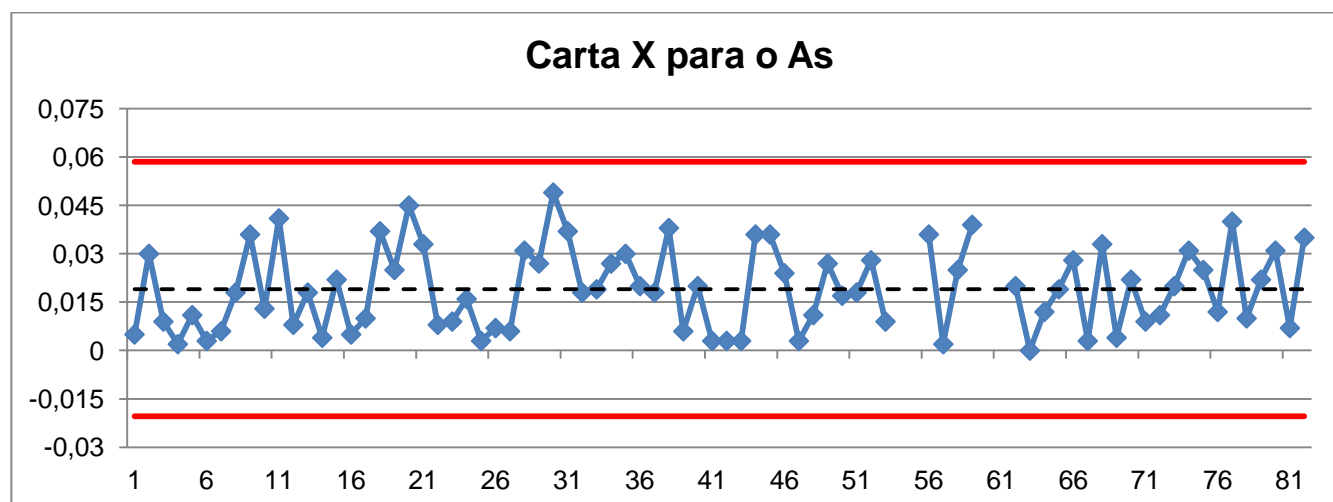


Figura 4.5 - Carta das observações individuais X para os dados do As

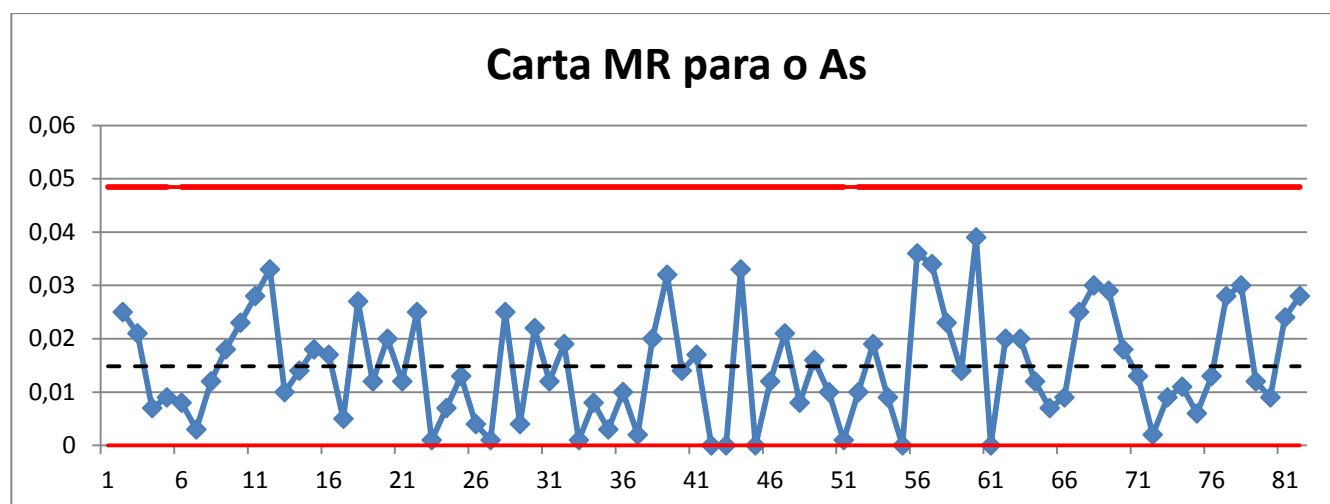


Figura 4.6 - Carta das amplitudes móveis MR para os dados do As

Estas cartas apresentadas, representam o processo num estado estável e resultam da remoção das causas especiais de variação encontradas na construção das primeiras cartas. Os pontos retirados, que permitem obter as cartas das figuras 4.5 e 4.6 são as amostras 54, 55, 60 e 61.

De forma análoga, utiliza-se estas mesmas cartas de controlo para calcular os parâmetros do processo para os restantes elementos, depois de removidas as causas especiais de variação. Os valores estimados dos parâmetros constam da tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Resumo dos parâmetros do processo para todos os elementos

Parâmetros pelo SPC	Elementos químicos										
	As	Pb	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Se	Sr	Cd
\bar{X} (ppb)	0,019	0,037	0,046	0,020	0,009	0,020	0,020	0,065	0,032	0,017	0,010
σ (ppb)	0,013	0,013	0,040	0,013	0,003	0,009	0,013	0,036	0,020	0,007	0,004

Recorrendo à equação 2.23, tendo por base os valores obtidos na tabela acima, obtém-se os seguintes valores LQ estimados:

Tabela 4.4 - Valores do LQ estimado para todos os elementos

	Elementos químicos										
	As	Pb	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Se	Sr	Cd
LQ Estimado (ppb)	0,151	0,165	0,448	0,149	0,043	0,107	0,147	0,430	0,234	0,084	0,050

Uma vez obtida a estimativa do valor do LQ, importa estabelecer um comparativo com os valores que vigoram actualmente. Para o efeito, constrói-se a seguinte tabela:

Tabela 4.5 - Comparativo entre os valores estimados e os valores de partida para o LQ

	Elementos químicos										
	As	Pb	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Se	Sr	Cd
LQ Estimado (ppb)	0,151	0,165	0,448	0,149	0,043	0,107	0,147	0,430	0,234	0,084	0,050
LQ atual (ppb)	0,100	0,250	0,400	0,100	0,100	0,400	0,100	1,250	0,400	0,250	0,100

Um dos factores que permite medir a adequabilidade da metodologia seguida em 3.3.1, passa por contabilizar o impacto que as técnicas de detecção de valores anómalos, quer sejam *outliers* ou causas especiais de variação, tem no número total de dados disponíveis.

A contabilização deste impacto está expresso na tabela 4.6 que a seguir se apresenta.

Tabela 4.6 - Filtragem de dados na estimativa dos parâmetros

Nº de amostras	Elementos químicos										
	As	Pb	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Se	Sr	Cd
Série completa	87	87	85	80	72	80	80	72	77	67	85
Após estudo outliers (Box-Plot)	82	87	85	75	70	78	76	71	77	66	80
Após SPC	78	76	81	68	56	61	67	50	72	44	54
Balanço	89,7%	87,4%	95,3%	85,0%	77,8%	76,3%	83,8%	69,4%	93,5%	65,7%	63,5%

A eliminação de um número exagerado de pontos, sugere que a abordagem seguida pode não ser a mais correcta.

Pela análise da tabela 4.6, conclui-se que para alguns dos elementos, o número de outliers e causas especiais de variação ultrapassa os 30%. Ainda assim, salienta-se que a remoção de pontos tem um peso superior no estudo do SPC. Importa desta maneira estabelecer um comparativo dos parâmetros do processo, obtidos em cada um destes passos.

Tabela 4.7 – Parâmetros estimados do processo através do Box-Plot e SPC

Parâmetros do processo		Elementos químicos										
		As	Pb	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Se	Sr	Cd
Box-Plot	\bar{X} (ppb)	0,022	0,046	0,057	0,023	0,013	0,033	0,027	0,168	0,040	0,030	0,015
	σ (ppb)	0,018	0,034	0,059	0,021	0,012	0,033	0,023	0,209	0,039	0,024	0,012
SPC	\bar{X} (ppb)	0,019	0,037	0,046	0,020	0,009	0,020	0,020	0,065	0,032	0,017	0,010
	σ (ppb)	0,013	0,013	0,040	0,013	0,003	0,009	0,013	0,036	0,020	0,007	0,004

Analisando a tabela 4.7, percebe-se que a remoção de causas especiais de variação pelo SPC, faz variar, em alguns casos, significativamente o valor de \bar{X} obtido pela análise do Box-Plot. Como expectável, a remoção dos valores pelo SPC, por se tratar de valores que ou ultrapassam o LSC ou são inferiores ao LIC, resulta em valores estimados para o desvio-padrão, mais reduzidos que os obtidos pela análise Box-Plot.

4.2 Estudo para implementação de cartas de controlo adequadas

A existência de um número tão elevado de causas especiais de variação, leva a crer que, o pressuposto de se poder analisar os dados como amostras pertencentes à mesma população, pode não ser aplicável. Como a análise recai sobre o estudo de dados referentes a 3 tipos de brancos e de várias matrizes, pode existir a necessidade de separá-los no estudo estatístico. Como referido no ponto 3.3.2, recorrendo aos dados da tabela D.1, constrói-se a seguinte tabela ANOVA *oneway* para o elemento As:

Tabela 4.8 - Tabela da Anova oneway de matrizes para o elemento As

Fonte de variação	SS	Graus de liberdade	MS	F ₀	p
Intercepção	0,031	1	0,031	110,431	0,000
Matrizes	0,008	16	0,001	1,778	0,054
Erro	0,018	65	0,000		
Total	0,057	82			

Os valores de interesse, retirados da tabela 4.8 são o F_0 e o p , para perceber qual a decisão resultante do teste de hipóteses e qual a aleatoriedade dos resultados obtidos. Como o valor de F_0 é superior ao valor de F_{crit} , a hipótese nula é rejeitada, concluindo-se que existem diferenças significativas entre matrizes para o elemento As. Como o valor de p é aproximadamente nulo, a confiança do teste é muito elevada, pelo que a existência de diferenças significativas entre matrizes não deve ser encarada como uma mera casualidade.

O resumos destes resultados para os restantes elementos, são demonstrados na tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Tabela resumos dos resultados da ANOVA oneway

Elemento	F ₀	Valor p	Decisão
As	1,592	0,099	Não rejei. H_0
208Pb	2,931	0,002	rejei. H_0
52Cr	1,496	0,133	Não rejei. H_0
Mn	4,578	0,000	rejei. H_0
Co	4,490	0,000	rejei. H_0
60Ni	2,709	0,008	rejei. H_0
Cu	1,682	0,093	Não rejei. H_0
Zn	3,572	0,002	rejei. H_0
77Se	1,069	0,403	Não rejei. H_0
Sr	3,323	0,004	rejei. H_0
111Cd	7,002	0,000	rejei. H_0

Como se pode observar, o resultado do teste de hipóteses para os elementos Pb, Mn, Co, Ni, Zn, Sr e Cd, conduz à rejeição da hipótese nula, permitindo concluir que existem diferenças significativas entre os dados das diferentes matrizes. Para os restantes, a não rejeição da hipótese nula indica que não existem diferenças significativas entre os dados.

Seguindo a metodologia, descrita na figura 3.3, importa perceber se os pressupostos da análise de variância, descritos no capítulo 2.5, são cumpridos.

Apresenta-se de seguida, as representações gráficas das comparações dos valores dos resíduos, para os dados amostrais do As, com os valores previstos e valores Normais expectáveis. Estas análises foram, uma vez mais, realizadas com auxílio do *software* Statistica.

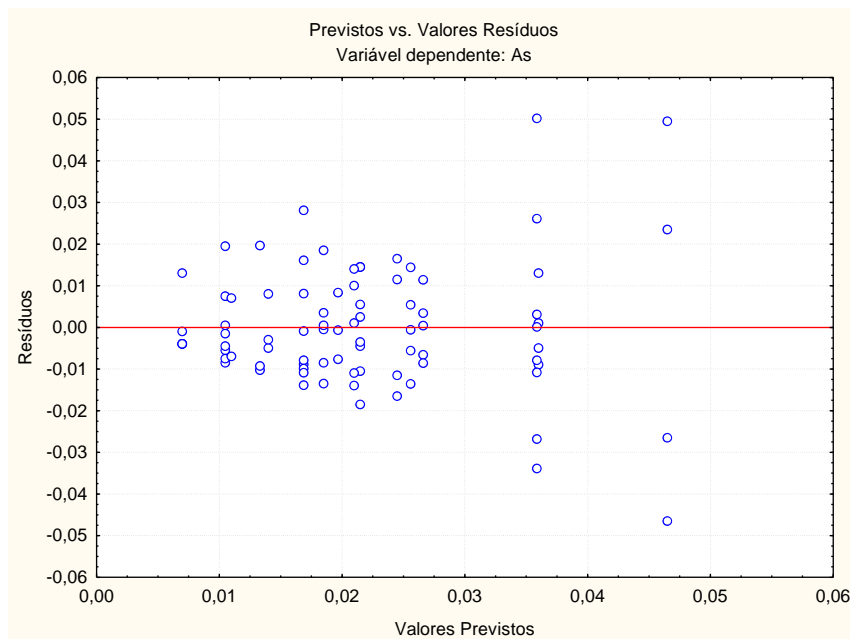


Figura 4.7 -- Comparativo dos resíduos com os valores previstos para os dados do As

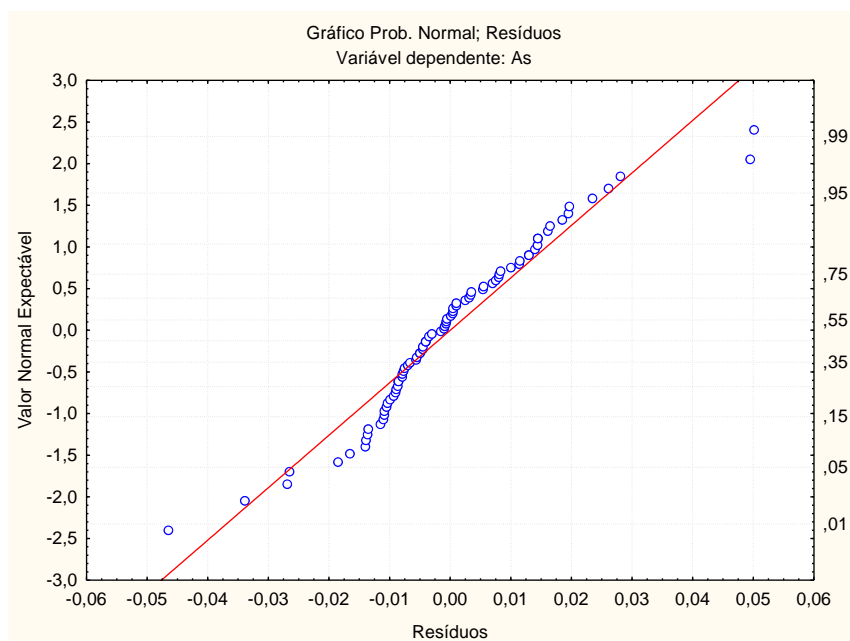


Figura 4.8 -- Comparativo dos valores Normais expectáveis com os resíduos dos dados do As

Apesar de não servirem como prova substantiva da adequação do modelo, os gráficos da figura 4.7 e 4.8 funcionam como uma ferramenta visual de fácil e imediata interpretação do comportamento dos valores residuais das amostras em estudo. Se por um lado, o gráfico da figura 4.7, é útil para perceber se a variância do erro é constante, o gráfico 4.8 é aplicado para aferir quanto à normalidade dos resíduos dos valores amostrais.

Pela análise do gráfico da figura 4.7, apesar dos dados apresentarem o desejado comportamento aleatório e de, grande parte deles, se situar em torno do eixo horizontal nulo, para valores previstos mais elevados, verifica-se uma maior amplitude nos valores dos resíduos. Tal comportamento pode indicar uma violação da homocedasticidade. Relativamente ao gráfico da figura 4.8, como os pontos caem em torno da reta traçada, a distribuição é adequada.

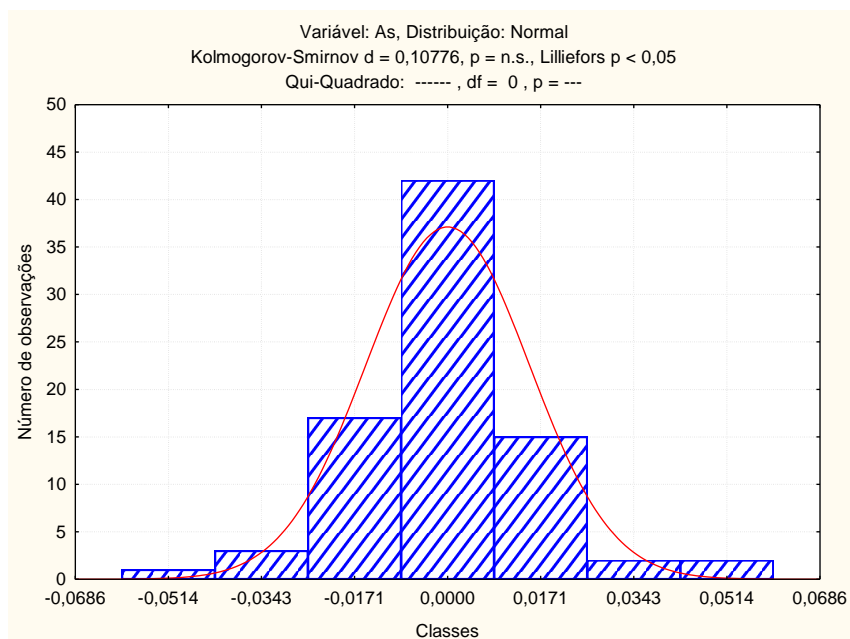


Figura 4.9 - – Histograma dos resíduos dos dados do As

Para provar a normalidade dos resíduos para os dados do As, constrói-se o histograma da figura 4.9, com as 7 classes obtidas pela Regra de Sturges.

Para além da representação gráfica, recorre-se ao teste de Kolmogorov-Smirnov para testar a normalidade dos resíduos. Como o valor obtido para D , é superior ao valor tabelado de D_{crit} , a hipótese nula é rejeitada, concluindo-se que os resíduos dos dados do As não seguem uma distribuição Normal. Como os parâmetros da população são estimados a partir dos dados que constituem a amostra, o valor do D_{crit} é calculado com base na tabela de Lilliefors.

Quando o valor p de Lilliefors é inferior a 0,05, conclui-se que os dados não são normalmente distribuídos, como se comprova na figura 4.9.

Esta análise foi realizada de forma análoga para os restantes elementos, constando da tabela 4.10 os seus resultados.

Tabela 4.10 - Tabela resumo do teste de normalidade dos resíduos para todos os elementos

Elemento	Nº de classes (Regra de Sturges)	D	D_{crit}	Decisão	p de Lilliefors
As	7	0,1078	0,0978	rejei. H_0	< 0,05
208Pb	7	0,0947	0,0950	não rejei. H_0	<0,10
52Cr	7	0,1549	0,0961	rejei. H_0	<0,01
Mn	7	0,1219	0,1023	rejei. H_0	<0,01
Co	7	0,1763	0,1059	rejei. H_0	<0,01
60Ni	7	0,1835	0,1003	rejei. H_0	<0,01
Cu	7	0,0870	0,1016	não rejei. H_0	<0,20
Zn	7	0,1689	0,1051	rejei. H_0	< 0,01
77Se	7	0,0988	0,1010	não rejei. H_0	< 0,10
Sr	6	0,1126	0,1091	rejei. H_0	< 0,05
111Cd	7	0,1216	0,0991	rejei. H_0	< 0,01

Apenas os resíduos dos dados dos elementos 208Pb, Cu e 77Se seguem uma distribuição Normal. Os restantes elementos violam desde logo um dos pressupostos da análise de variância, o da normalidade dos seus resíduos.

Prosseguindo com a análise de cumprimentos dos pressupostos, para os elementos que não violam a normalidade dos resíduos, o próximo passo é testar a homogeneidade das variâncias.

Para o efeitos são utilizados os testes descritos no ponto 2.5 deste trabalho, cujos resultados para o elemento 208Pb são apresentados de seguida.

Tabela 4.11 - Resultados dos testes de Cochran e Bartlett para o elemento 208Pb

Elemento	Teste de Homogeneidade de Variâncias			
	C de Cochran	Qui-Quadrado de Bartlett	G.L	p
Pb	0,519	50,464	14	0,000

Tabela 4.12 - Resultados do teste de Levene para o elemento 208 Pb

Elemento	Teste de Levene para a Homogeneidade de Variâncias Graus de Liberdade para todos os F: 16, 65			
	Efeito MS	Erro MS	F	p
Pb	0,001	0,000	11,241	0,000

Os resultados dos testes à homogeneidade de variâncias, permitem concluir que para o elemento 208 Pb, este pressuposto não se verifica. Os resultados da aplicação destes testes ao elemento Cu e 77Se são descritos de seguida.

Tabela 4.13 - Resultados dos testes de Cochran e Bartlett para o elemento Cu

Elemento	Teste de Homogeneidade de Variâncias			
	C de Cochran	Qui-Quadrado de Bartlett	G.L	p
Cu	0,2016	29,5878	13	0,0054

Tabela 4.14 - Resultados do teste de Levene para o elemento Cu

Elemento	Teste de Levene para a Homogeneidade de Variâncias Graus de Liberdade para todos os F: 16, 65			
	Efeito MS	Erro MS	F	p
Cu	0,0002	0,0001	3,5775	0,0003

À semelhança do que sucede com o elemento 208Pb, para o elemento Cu as variâncias amostrais não são homogêneas.

Tabela 4.15 - Resultados dos testes de Cochran e Bartlett para o elemento 77Se

Elemento	Teste de Homogeneidade de Variâncias			
	C de Cochran	Qui-Quadrado de Bartlett	G.L	p
77Se	0,386	39,052	13	0,000

Tabela 4.16 - Resultados do teste de Levene para o elemento 77Se

Elemento	Teste de Levene para a Homogeneidade de Variâncias Graus de Liberdade para todos os F: 16, 65			
	Efeito MS	Erro MS	F	p
77Se	0,001	0,000	4,312	0,000

Por último, todos os testes à homogeneidade de variâncias para o elemento 77Se, conduzem à mesma conclusão de diferenças significativas entre variâncias.

Como os princípios são violados para todos os elementos, o passo seguinte, de acordo com o diagrama traçado para a metodologia, é o estudo não paramétrico. Recorrendo ao *software* Statistica para aplicar o teste de Kruskal-Wallis, para os elementos em estudo, obtêm-se a seguinte resposta:

Tabela 4.17 - Tabela resumo do teste de Kruskal-Wallis para matrizes

Elemento	Teste de Kruskal-Wallis ANOVA			
	H	χ^2	G.L.	Valor p
As	24,076	23,065	16	0,0879
208Pb	35,022	30,636	16	0,0039
52Cr	22,337	21,501	15	0,0993
Mn	22,596	23,636	14	0,0672
Co	41,077	37,851	13	0,0001
60Ni	38,612	30,926	14	0,0004
Cu	34,464	27,926	13	0,0010
Zn	36,751	26,314	13	0,0005
77Se	15,993	16,500	14	0,3138
Sr	36,999	32,169	13	0,0004
111Cd	50,781	35,049	14	0,0000

Tal como descrito no ponto 2.5, para o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, a medida mais acertada, para decidir quanto à rejeição da hipótese nula, é o valor p . Para valores de p , inferiores a 0,05, a hipótese nula é rejeitada concluindo-se que a origem dos dados é diferente. Os resultados do teste de hipóteses, são descritos na tabela abaixo representada.

Tabela 4.18 – Resultados do teste de hipóteses do Kruskal-Wallis para matrizes

Elemento	Teste de Kruskal-Wallis ANOVA	
	Valor p	Decisão
As	0,0879	não rejei. H_0
208Pb	0,0039	rejei. H_0
52Cr	0,0993	não rejei. H_0
Mn	0,0672	não rejei. H_0
Co	0,0001	rejei. H_0
60Ni	0,0004	rejei. H_0
Cu	0,0010	rejei. H_0
Zn	0,0005	rejei. H_0
77Se	0,3138	não rejei. H_0
Sr	0,0004	rejei. H_0
111Cd	0,0000	rejei. H_0

Desta forma percebe-se que, para os elementos 208Pb, Co, 60Ni, Cu, Zn, Sr e 111Cd, os valores de, pelo menos, duas matrizes estudadas não apresentam distribuições cumulativas semelhantes. Através do *software*, é possível apurar quais os grupos de variáveis independentes, que apresentam diferenças significativas. Na tabela 4.19, mostra-se a apresentação do comparativo entre as várias matrizes, para o elemento 208Pb.

Tabela 4.19 – Diferenças entre matrizes para o 208Pb

Comparações múltiplas dos valores p , para o Pb Variável independente: Matriz_Pb Kruskal-Wallis test: $H(16, N=87) = 35,02213$ $p = 0,0039$																	
Depend.: Pb	Ar	Q	PM	QA	T	CE	AT	RC	Mi	RCo	Me	RCa	ABC	AH	Al	Bc	S
	R:50,500	R:31,125	R:22,750	R:34,875	R:50,962	R:71,500	R:27,000	R:65,100	R:31,400	R:32,875	R:46,313	R:81,500	R:32,875	R:20,667	R:39,000	R:54,200	R:17,700
Ar		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
Q	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,652189	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
PM	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,984170	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
QA	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
T	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
CE	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,203665
AT	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
RC	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,408795
Mi	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	0,422763	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
RCo	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	0,226926	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
Me	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
RCa	1,000000	0,652189	0,984170	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,422763	0,226926	1,000000		0,881205	0,219511	1,000000	1,000000	0,022620
ABC	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,881205		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
AH	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,219511	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000
Al	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000
Bc	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000
S	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,203665	1,000000	0,408795	1,000000	1,000000	1,000000	0,022620	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	

Para o caso do 208Pb, o par matricial que apresenta diferenças é a Rca e o S, assinalados a vermelho na tabela. As tabelas referentes aos outros elementos estão expostas no anexo D, e permitem estabelecer as seguintes ilações:

Tabela 4.20 – Pares matriciais diferenciados

Elemento	Matrizes diferenciadas
208Pb	Rca com a S
Co	Rca com a ABC
60Ni	Rca com a Me ; Me com a Q ; Me com a Bc
Cu	Ar com a Bc ; Me com a Bc
Zn	Ce com a T
Sr	Rca com a QA ; Mi com a QA
111Cd	Ar com a Rco ; Ar com a S ; Mi com a Rco ; Rco com a Rca

Quer existam ou não diferenças significativas entre as matrizes envolvidas no estudo, de acordo com a figura 3.4, a fase seguinte passa pelo estudo não paramétrico para os diferentes tipos de branco, de 2, 4 e 20%. Para o efeito, recorre-se uma vez mais, ao teste de Kruskal-Wallis, cujos resultados são resumidos nas tabelas 4.21 e 4.22.

Tabela 4.21 - Tabela resumo do teste de Kruskal-Wallis para brancos

Elemento	Teste de Kruskal-Wallis ANOVA			
	H	χ^2	G.L.	Valor p
As	3,483	3,509	2	0,1753
208Pb	4,105	1,473	2	0,1284
52Cr	10,629	14,663	2	0,0049
Mn	5,218	2,767	2	0,0736
Co	7,249	9,534	2	0,0267
60Ni	1,963	1,469	2	0,3748
Cu	5,013	2,423	2	0,0815
Zn	1,616	0,963	2	0,4458
77Se	0,959	4,904	2	0,6192
Sr	0,848	1,166	2	0,6543
111Cd	4,355	4,566	2	0,1133

Tabela 4.22 - Resultados do teste de hipóteses do Kruskal-Wallis para brancos

Elemento	Teste de Kruskal-Wallis ANOVA	
	Valor p	Decisão
As	0,1753	não rejei. H_0
208Pb	0,1284	não rejei. H_0
52Cr	0,0049	rejei. H_0
Mn	0,0736	não rejei. H_0
Co	0,0267	rejei. H_0
60Ni	0,3748	não rejei. H_0
Cu	0,0815	não rejei. H_0
Zn	0,4458	não rejei. H_0
77Se	0,6192	não rejei. H_0
Sr	0,6543	não rejei. H_0
111Cd	0,1133	não rejei. H_0

Na análise dos diferentes brancos, temos que para os elementos 52Cr e Co, pelo menos 2 dos 3 tipos de brancos, apresentam diferenças significativas. Os resultados específicos obtidos no *software*, são os seguintes:

Tabela 4.23 – Diferenças entre os brancos para o 52Cr

Comparações múltiplas dos valores p para o Cr variável independente: B_Cr Kruskal-Wallis test: $H(2, N= 85) = 10,62855$ $p = ,0049$			
Depend.: Cr	Dois% R:35,521	Vinte% R:54,813	Quatro% R:48,808
Dois%		0,005307	0,255320
Vinte%	0,005307		1,000000
Quatro%	0,255320	1,000000	

Tabela 4.24 - Diferenças entre os brancos para o Co

Comparações múltiplas do valor p ; para o Co Variável independente: B_Co Kruskal-Wallis test: $H(2, N= 72) = 7,247921$ $p = ,0267$			
Depend.: Co	Dois% R:41,914	Vinte% R:27,250	Quatro% R:39,000
Dois%		0,024590	1,000000
Vinte%	0,024590		0,309091
Quatro%	1,000000	0,309091	

Pegando nos processo da metodologia, que efectivamente se verificam, cria-se o seguinte diagrama síntese:

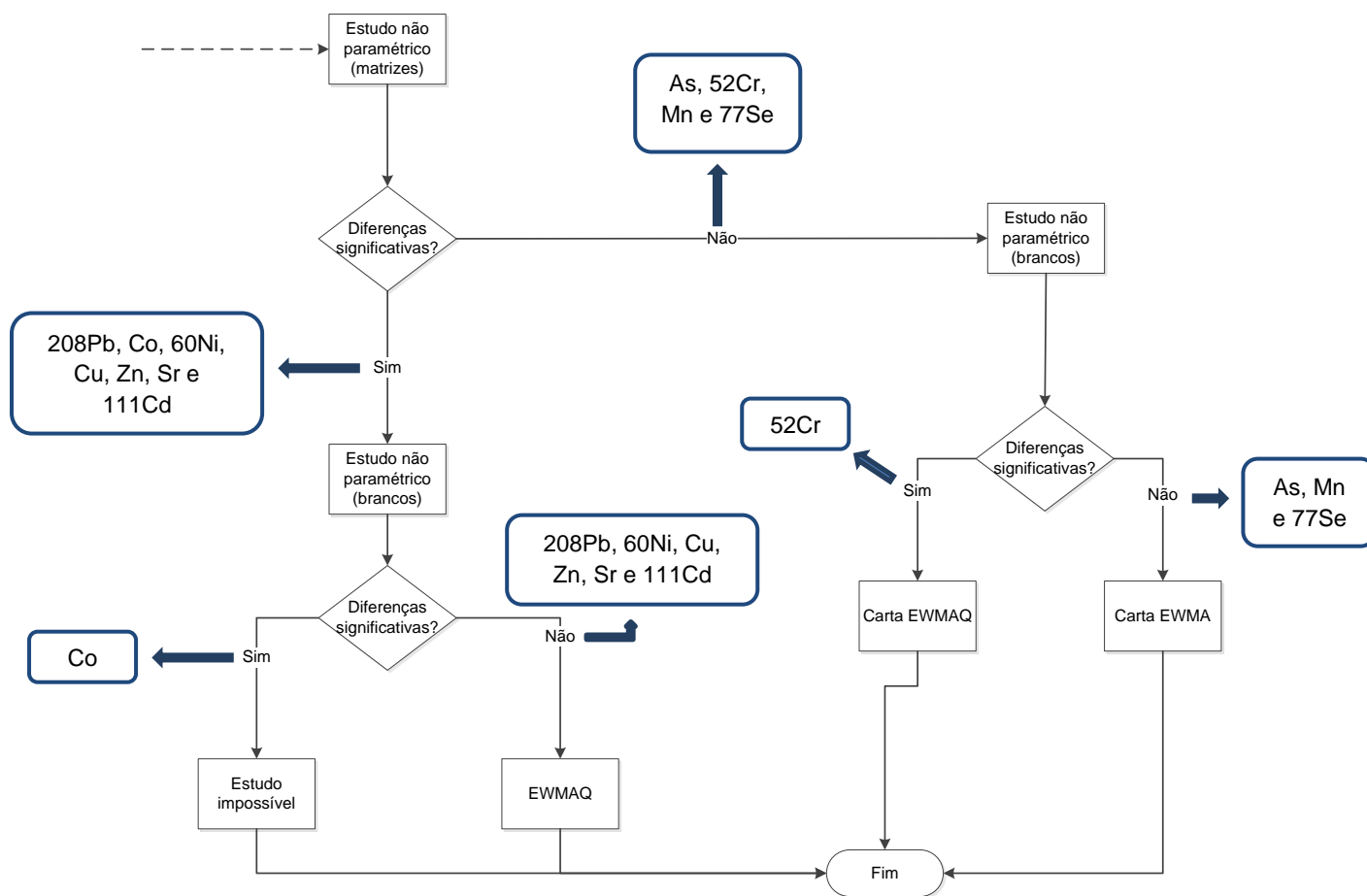


Figura 4.10 - Diagrama síntese dos resultados do estudo não paramétrico de matrizes e brancos

De acordo com os resultados obtidos e, como se mostra na figura 4.10, para o elemento Co o estudo é impossível e não possibilita a retirada de conclusões. Uma vez que no estudo não paramétrico, foram detectadas diferenças significativas tanto para as matrizes como para os brancos, não se pode recorrer a nenhuma carta de controlo que de adapte a estes dados.

Para os elementos 208Pb, 60Ni, Cu, Zn, Sr e 111Cd, tendo-se comprovado a existência de diferenças significativas entre as diversas matrizes, no que diz respeito ao estudo não paramétrico para os brancos, não existem diferenças significativas. Assim sendo, a carta de controlo adequada para fazer o acompanhamento dos valores obtidos experimentalmente para estes elementos, trata-se da carta EWMAQ para matrizes.

Os valores dos restantes elementos, As, 52Cr, Mn, e 77Se não apresentam diferenças significativas entre matrizes. Destes, apenas o 52Cr demonstra a existência de diferenças significativas entre brancos o que conduz à utilização da carta de controlo EWMAQ para brancos. Os valores dos outros elementos, por também não apresentarem diferenças significativas entre os tipos de brancos, devem ser avaliados recorrendo à carta de controlo EWMA.

4.2.1 Carta de controlo para dados com diferenças significativas

Uma vez comprovada a existência de diferenças significativas entre os dados das matrizes, para os elementos referidos, para que se possa fazer um controlo adequado dos valores, a carta EWMAQ é separada pelos dados de cada matriz. A determinação dos valores das

equações de 2.30 a 2.33, é feita através do *software* Excel e permite a construção da carta ilustrada no gráfico da figura 4.10.

Na construção das cartas, o valor do $ARL_{Em\ controlado}$ assumido é 370 ($\alpha = 0,27\%$). Para uma análise mais completa, na perspectiva de teste da sensibilidade das cartas para diferentes valores de Δ define-se 3 valores de alteração de média para o estudo. Com recurso aos ábacos que contam no anexo A, define-se os seguintes valores de λ e K

Tabela 4.25 – Valores das constantes EWMAQ para $ARL_{Emcontrolado}$ de 370

Alteração da média (δ)	Constante de amortecimento (λ)	Nível de controlo (K)
0,5	0,04	2,43
1	0,14	2,78
1,5	0,25	2,9

Mostra-se de seguida, as 3 cartas EWMAQ elaborados para os dados do elemento 208Pb.

Numa perspectiva de minimização dos falsos alarmes, a regra usada para a detecção de causas especiais de variação, passa por identificar os valores que saiam fora dos limites de controlo calculados.

Pela análise das cartas para o 208Pb, é possível perceber que para $\delta=0,5$, apenas os 3 últimos valores referente à matriz tomate, ultrapassam o LIC, representando assim causas especiais de variação. À medida que o valor de δ é aumentado, surgem mais violações da regra imposta. Para $\delta=1$, para além dos pontos referidos acima, acresce mais um valor da matriz tomate e as 3 últimas observações da matriz rolha de cortiça. Para $\delta=1,5$, para além dos pontos já identificados, ocorre uma violação no último ponto da matriz da resina colofóniica.

Fica desta forma comprovado que, para os dados do 208Pb, existe bastante sensibilidade da carta no que diz respeito à definição do valor δ a estudar. O aumento deste valor, incorre na detecção de causas de variação adicionais, tornando assim o controlo dos valores, mais apertado.

As cartas EWMAQ para os outros elementos onde se comprova a existência de diferenças significativas para os valores das várias matrizes, são construídas de forma análoga, e aparecem representadas no anexo D (gráficos D.31 a D.45).

Pela análise das cartas do elemento Cu, verifica-se a inexistência de causas especiais de variação, não havendo nenhum valor de branco que ultrapasse os limites. Adicionalmente, não se observam variações significativas de valores, com o aumento do δ .

No que diz respeito à análise dos valores do Zn, nas 3 cartas verifica-se que os 4 últimos valores da matriz tomate ultrapassam o LIC, revelando ser pontos de correcção. Para além desta situação, a alteração de δ não resulta em variações significativas na generalidade dos valores.

Para o elemento 60Ni, nas cartas em que δ toma o valor de 0,5 e 1, as 6 últimas observações do tomate, saem fora dos limites. Situação que se altera para a carta com $\delta=1,5$, onde os 2 últimos cumprem os limites, mantendo-se os restante 4 como violações da regra imposta.

À semelhança do verificado para o elemento Cu, no caso das cartas para os dados dos brancos do 111Cd, não se verificam situações anómalas. No entanto, o aumento do valor de δ causa variações assinaláveis, notando-se uma clara convergência das últimas observações da matriz QA e RC para zonas próximas do LIC.

Finalmente, das cartas de análise dos dados para o elemento Sr, não se comprova a existências de situações de variação atípica, verificando-se sim, à semelhança do que ocorre para o elemento Cu, uma grande variação de valores com o aumento do δ considerado. Enquanto que na carta inicial ($\delta=0,5$) a generalidade dos valores para as diferentes matrizes, encontra-se muito perto da LC, quando se adopta $\delta=1$ e especialmente $\delta=1,5$ os valores esticam e convergem no sentido do LIC. Existem casos de valores que se aproximam bastante do valor do LIC, no caso valores relativos à matriz tomate, mel e solos.

Carta EWMAQ (matrizes) 208Pb

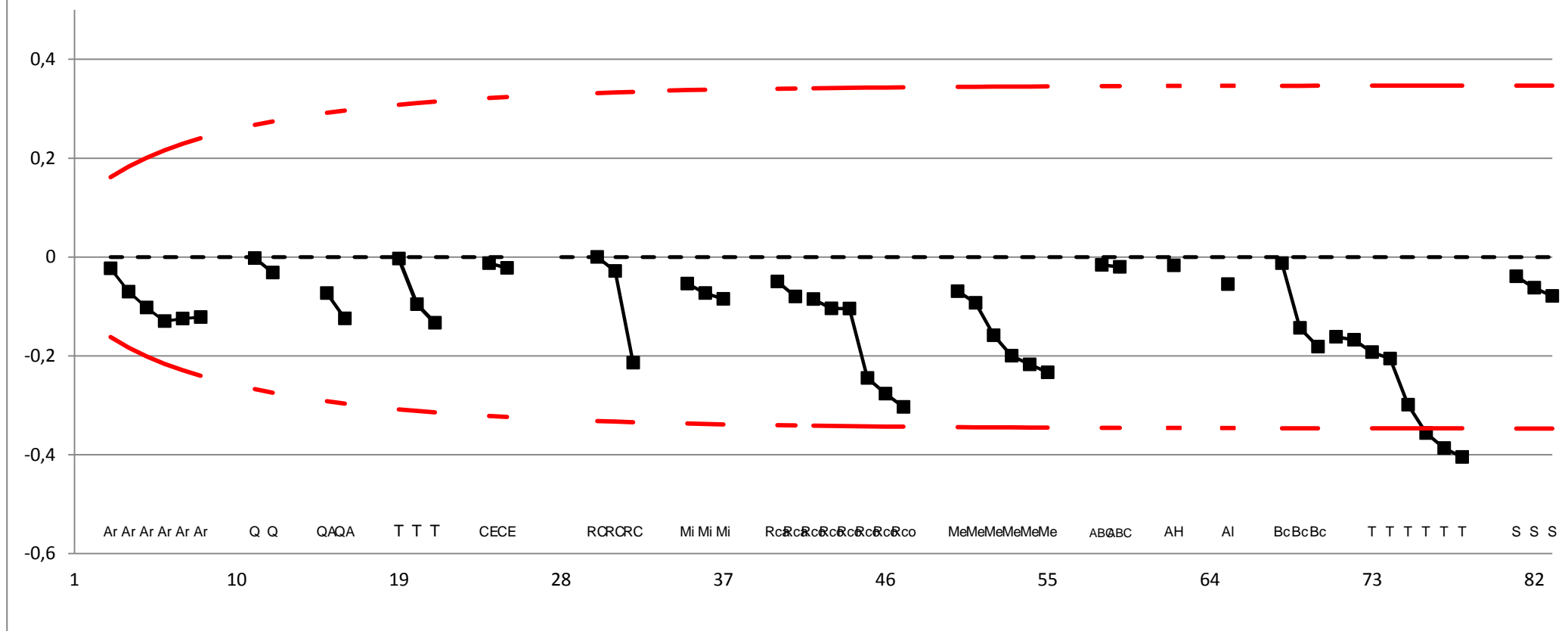


Figura 4.11 -- Carta EWMAQ do 208Pb para $\delta = 0,5$

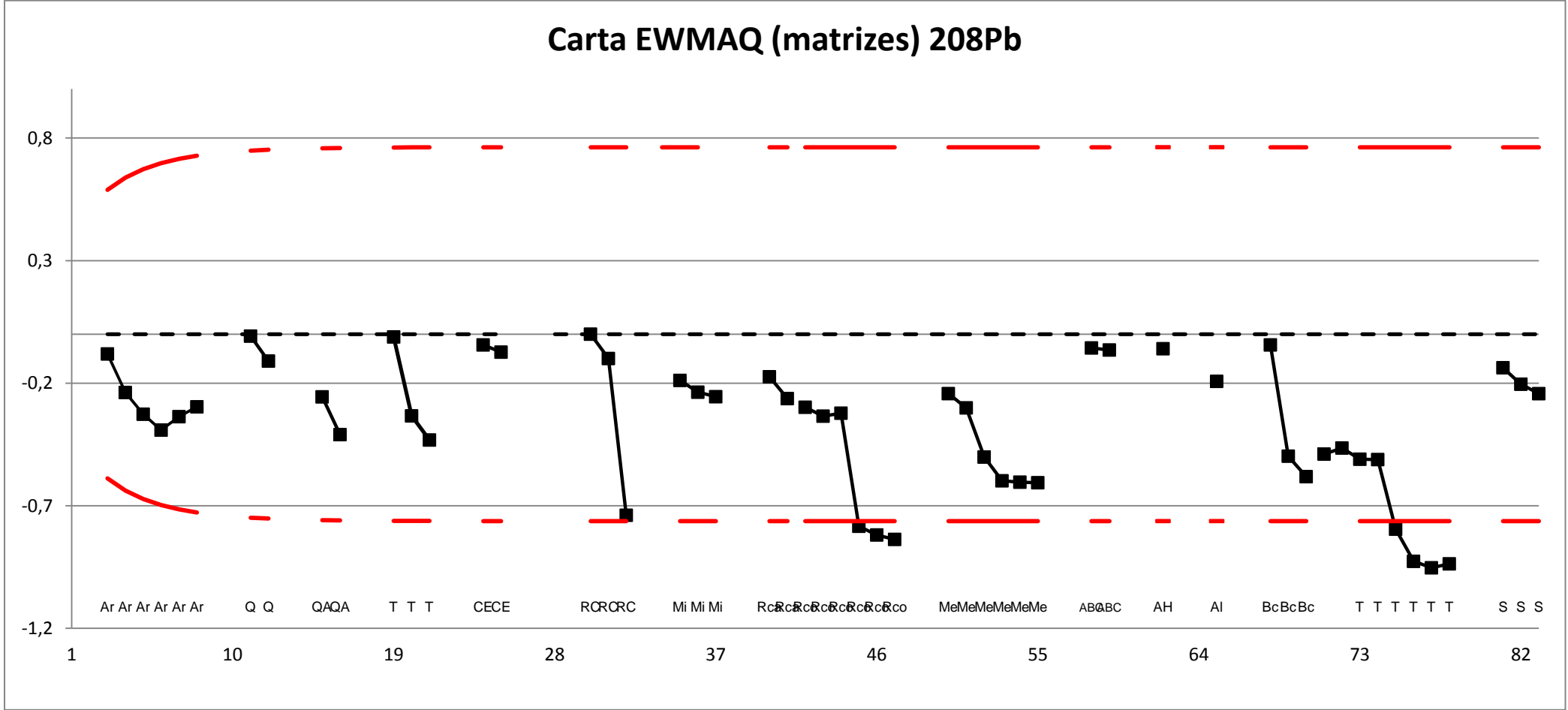


Figura 4.12 - - Carta EWMAQ do 208Pb para $\delta = 1$

Carta EWMAQ (matrizes) 208Pb

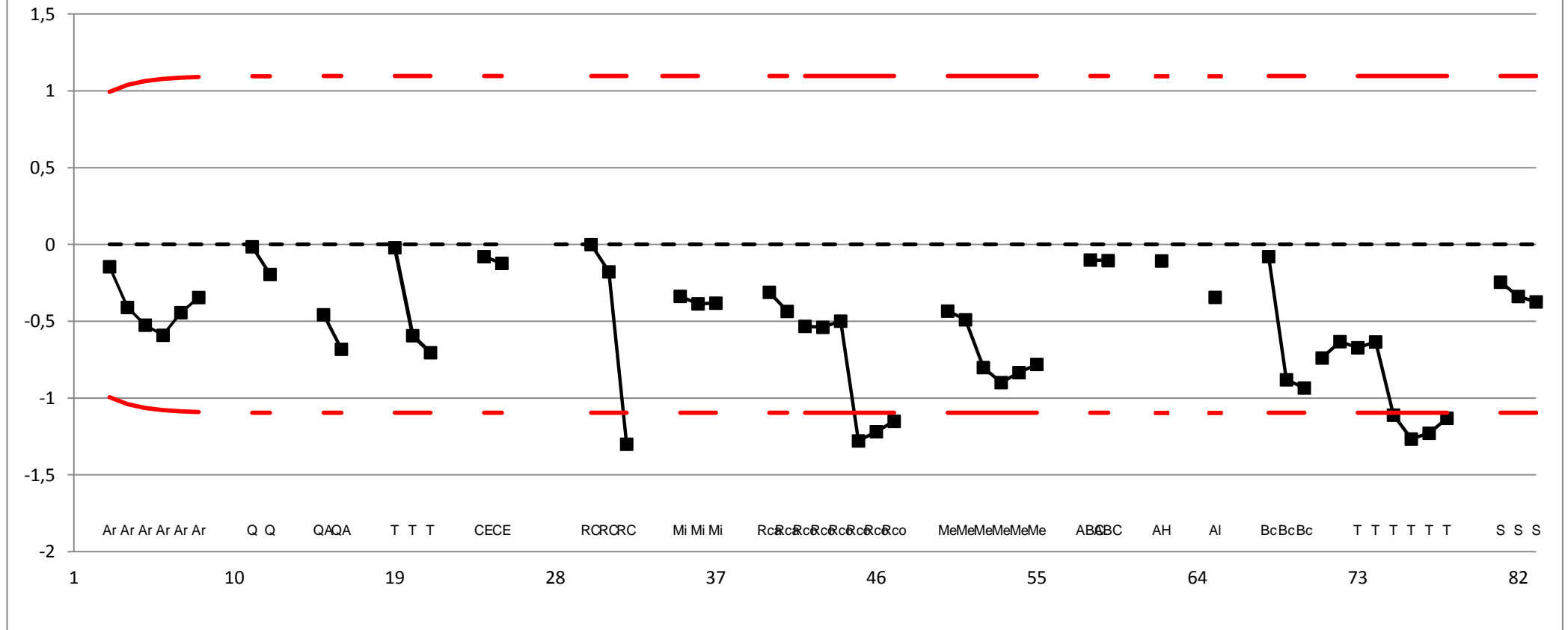


Figura 4.13 - - Carta EWMAQ do 208Pb para $\delta = 1,5$

No que diz respeito a diferenças significativas entre tipos de brancos, como se representa na figura 4.10, apenas para o elemento 52Cr se verifica esta ocorrência. Assim, recorrendo igualmente aos valores da tabela 4.25, constrói-se as cartas ilustradas nas figuras 4.14, 4.15 e 4.16.

Para $\delta=0,5$ verifica-se que a partir da oitava amostra, do branco 2%, os valores caem fora do LIC. Para o primeiro lote de brancos de 2% verifica-se uma tendência inicialmente decrescente, seguida de uma ligeira recuperação, ocorrendo de seguida uma queda abrupta dos valores. Este padrão comportamental ocorre duas vezes, parecendo indicar, para além de uma tendência negativa, um comportamento cíclico de *queda ligeira – recuperação – queda acentuada*. Nesta primeira carta, verifica-se também que os últimos 4 valores do branco 20% saem fora do LIC, sendo os valores do branco 4%, os únicos em conformidade.

No que diz respeito à carta para $\delta=1$, o comportamento dos dados para o branco 2% é similar, no entanto alguns dos valores verificados nas recuperações, já se apresentam dentro dos limites de controlo. Os valores do branco 20%, apresentam-se nesta carta, dentro dos limites definidos.

Por último, na carta do $\delta=1,5$ comprova-se que, mantendo a mesma tipologia comportamental, valores de brancos 2% que na carta anterior, mostram ser causas especiais de variação, surgem dentro dos limites, para o parâmetro de variação da média em causa.

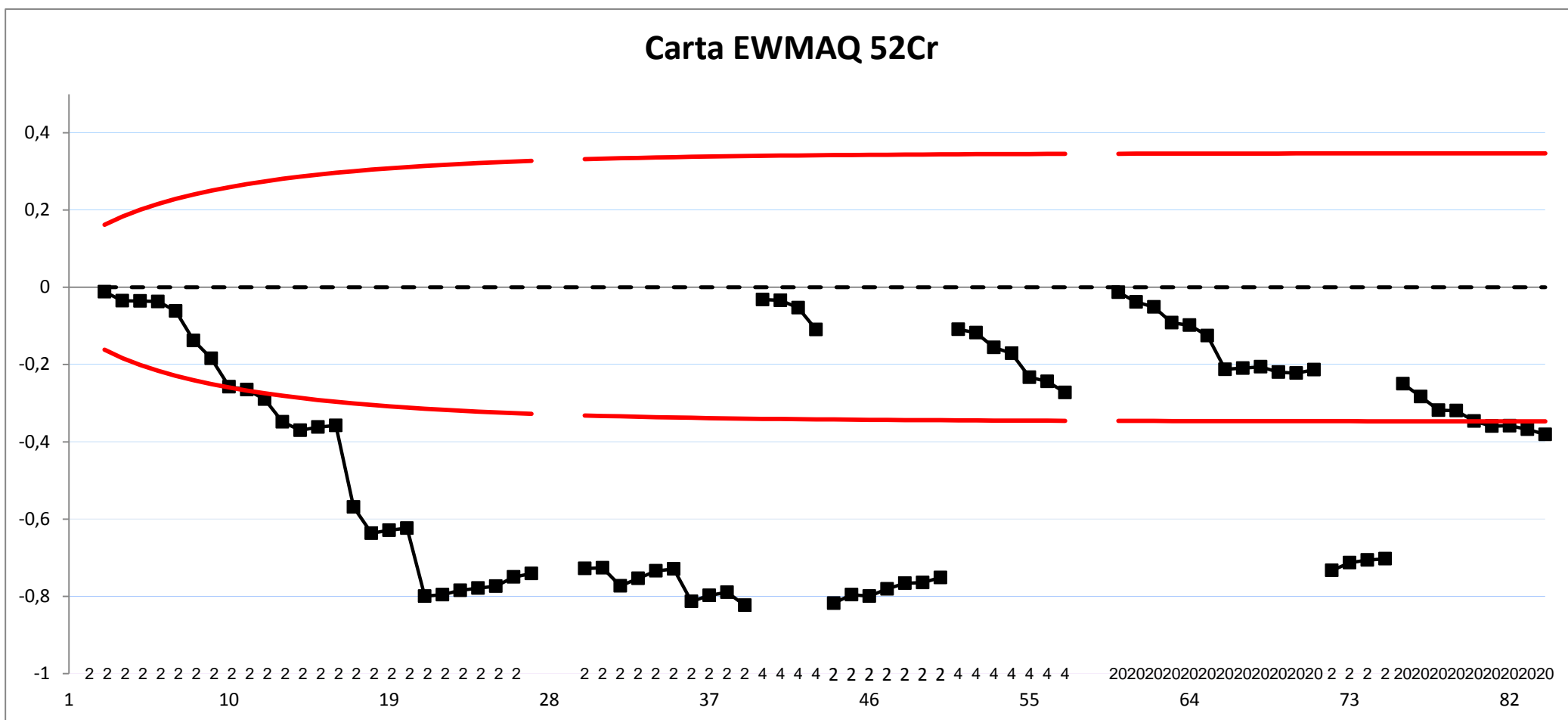


Figura 4.14 - - Carta EWMAQ do 52Cr para $\delta = 0,5$

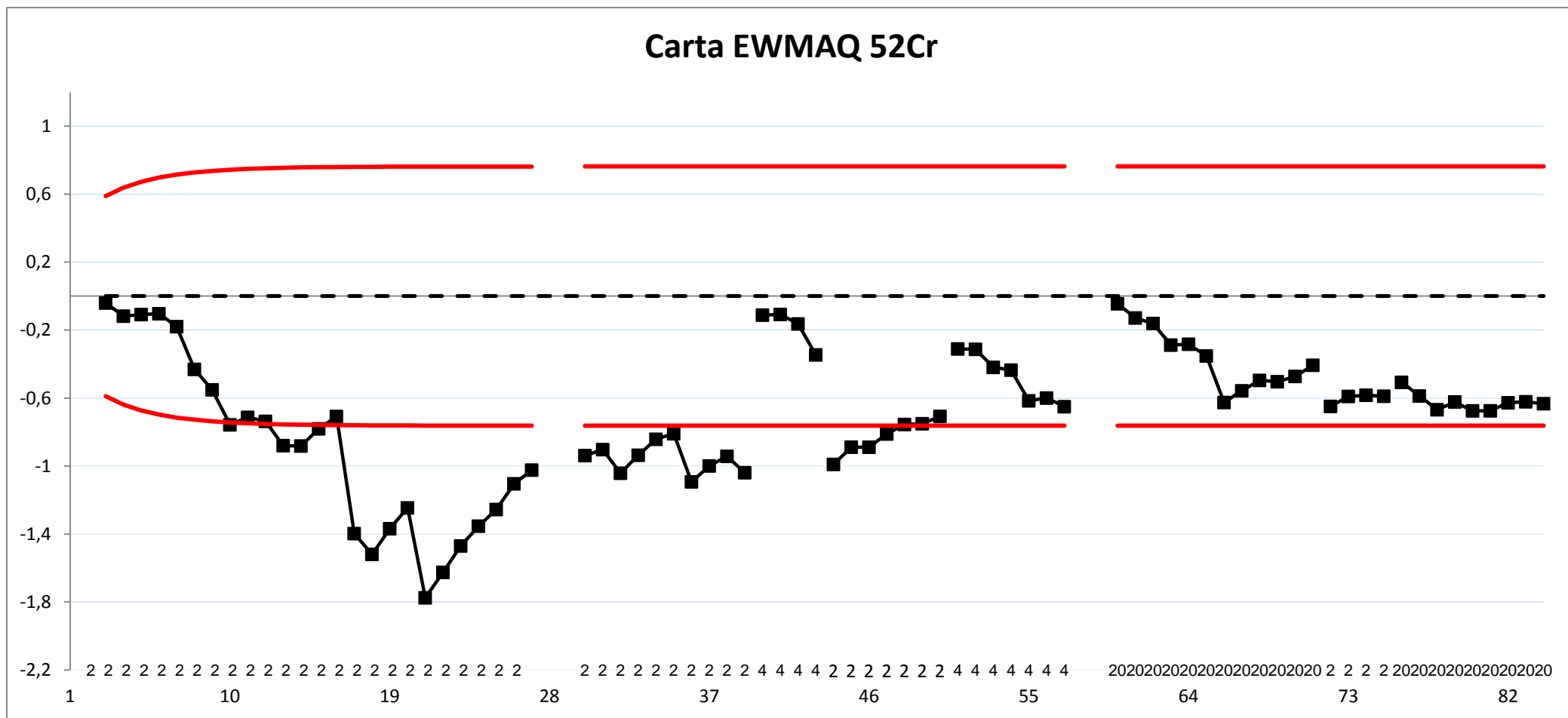


Figura 4.15 - - Carta EWMAQ do 52Cr para $\delta = 1$

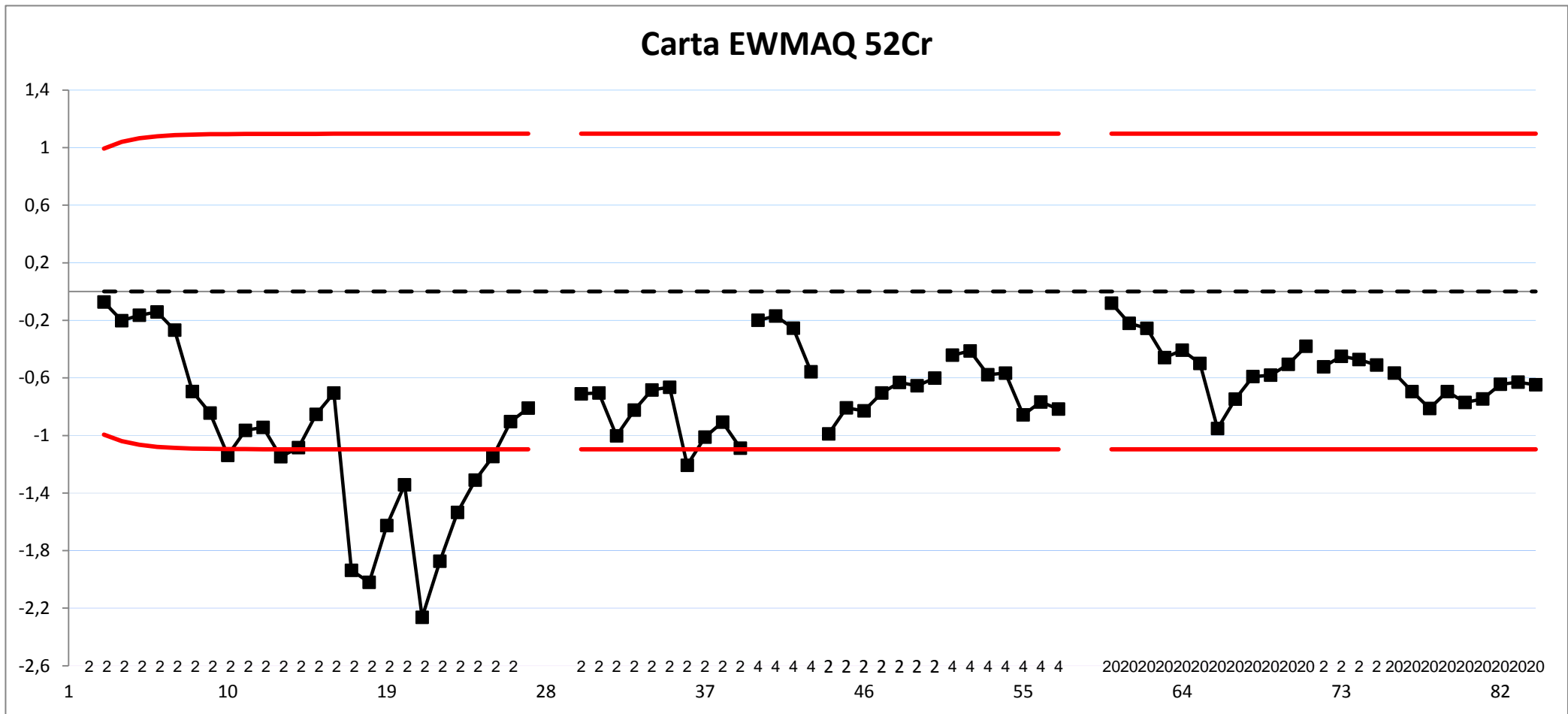


Figura 4.16 - - Carta EWMAQ do 52Cr para $\delta = 1,5$

4.2.2 Carta de controlo para dados sem diferenças significativas

Os restantes elementos em análise, o As, Mn e 77Se, não apresentam diferenças significativas nem entre as diferentes matrizes, nem entre os tipos de brancos. Assim, os dados podem ser analisados de forma agregada, recorrendo à carta de controlo EWMA. Uma vez que os dados disponíveis não são suficientes para comportar a fase 1 e fase 2 do estudo, apresenta-se de seguida o cálculo dos valores que servem de base para implementar as cartas EWMA numa fase posterior.

Utilizando os valores de parâmetros do processo, obtidos através do SPC no ponto 4.1 temos

Elemento	μ (ppb)	σ (ppb)
As	0,022	0,015
Mn	0,022	0,018
77Se	0,039	0,031

Define-se que se pretende estudar alterações da média de $0,5 \sigma_X$, por isso, e recorrendo aos valores representados na tabela 4.25, temos que $\lambda = 0,04$ e $K = 2,43$. Mostra-se de seguida, os cálculos dos parâmetros da carta, para o elemento As.

Com base na expressão 2.32 e nos valores dos parâmetros definidos, o valor da variância de E é dada por

$$\sigma_E^2 = \sigma_X^2 \left(\frac{\lambda}{2 - \lambda} \right) (1 - (1 - \lambda)^{2t}) = 0,015^2 \left(\frac{0,04}{2 - 0,04} \right) (1 - (1 - 0,04)^{2t})$$

De referir que, uma vez que os dados em estudos resultam de observações individuais, de acordo com a tabela 2.4, $\sigma_X^2 = \sigma^2$.

Uma vez obtido o valor da variância, em função do instante t , o passo seguinte é a definição dos limites superiores e inferiores de controlo, obtidos através das expressões 2.31.

$$LSC_t = 0,022 + 2,43 \cdot \sigma_E$$

$$LIC_t = 0,022 - 2,43 \cdot \sigma_E$$

$$LC = 0,022$$

Resta assim definir os valores da média móvel exponencialmente amortecida para cada instante, conforme indicado na expressão 2.30. No cálculo do primeiro valor de E , o valor de E_{t-1} é aproximado ao valor de μ .

$$E_1 = (1 - 0,04) \cdot 0,022 + 0,04X_1$$

sendo X_1 , o valor observado para o instante $t = 1$.

Calcula-se desta forma sucessiva, todos os valores E_t :

$$E_2 = (1 - 0,04).E_1 + 0,04X_2$$

$$E_3 = (1 - 0,04).E_2 + 0,04X_3$$

$$E_4 = (1 - 0,04).E_3 + 0,04X_4$$

▪
▪
▪

Uma vez construída a carta EWMA, procede-se à sua análise, no sentido de identificar causas especiais de variação que indiquem comportamentos anómalos por parte do instrumento.

Capítulo V – Considerações finais

5.1 Conclusões

Quando se pretende controlar um instrumento de medição analítica, é vital conhecer, estudar e analisar o maior número de dados históricos possíveis para que possa ser realizada uma caracterização completa do seu comportamento. Com base neste princípio, são apresentadas neste estudo diversas ferramentas estatísticas que permitem perceber o comportamento dos *outputs* do instrumento de medição. Desde a simples representação gráfica dos dados, à aplicação do SPC, passando pelo estudo dos *outliers*, torna-se assim possível concluir acerca da origem e variabilidade dos valores amostrais em estudo.

Esta compreensão dos dados, torna-se especialmente interessante pois, no caso, o instrumento do ICP-MS é utilizado para o cálculo das concentrações de diferentes elementos traço. Dividindo o estudo pelos dados dos diversos elementos, é possível avaliar maior ou menor adequabilidade do instrumento em causa, para o estudo de determinado elemento traço.

Os valores que serviram de base para o estudo, correspondem aos valores dos brancos instrumentais medidos pelo aparelho. O estudo dos valores dos brancos, reveste-se de uma enorme importância uma vez que permite localizar possíveis contaminações originadas nos reagentes. Internamente, é definida uma regra de aceitação para um valor do branco instrumental, com base no coeficiente de variação retirado da comparação com um branco comercial. Desta comparação conclui-se não só quanto à qualidade do ácido destilado no laboratório, mas também a existência de possíveis contaminações da água, que é partilhada pelo branco instrumental e branco comercial.

Os valores dos brancos instrumentais têm outra funcionalidade muito importante para o desenrolar do procedimento analítico. São utilizados para calcular os limites de detecção e quantificação. Estes limites são responsáveis por delimitar as zonas qualitativas e quantitativas das medições realizadas pelo instrumento.

Numa primeira fase, este estudo enquadra-se numa perspectiva de apertar o valor para o limite de quantificação, aumentando desta forma a zona quantitativa. Através das ferramentas definidas, consegue-se estimar parâmetros processuais que conduzem ao cálculo de valores de LQ, inferiores aos definidos à partida, para os elementos Pb, Co, Ni, Zn, Se, Sr e Cd. Importa concluir que, no decorrer desta análise a eliminação de valores, por serem identificados como pontos anómalos, foi bastante acentuada. Este facto ocorre sobretudo na fase da aplicação de cartas de controlo do SPC, havendo a necessidade de remover, para alguns elementos, mais de 30% dos dados iniciais. Este facto, só por si, permite levantar suspeitas quanto à validade de se poder analisar os dados enquanto valores provenientes de uma mesma população.

Motivado por esta suspeita, a segunda fase do estudo passa pela avaliação da existência de diferenças significativas entre as variantes do processo: os diferentes tipos de matrizes e os diferentes brancos.

O estudo da ANOVA *oneway* não pode ser validado para nenhum dos elementos, por incumprimento dos pressupostos, sendo o estudo não paramétrico, a ferramenta capaz de aferir quanto à existência de diferenças significativas. As conclusões do estudo não paramétrico são que, para a maioria dos elementos, existem diferenças significativas entre os valores das diversas matrizes, mais concretamente para o 208Pb, Co, 60Ni, Cu, Zn, Sr e 111Cd. A determinação dos pares de matrizes que apresentam diferenças significativas, permite perceber que existe, uma especial prevalência da “rolha de cortiça aglomerado” nestas situações. Esta análise sugere que a preparação das amostras, das matrizes que apresentam, repetidamente, diferenças significativas face às outras, pode não ter sido a mais correcta.

Para os restantes 4 elementos, não foram detectadas diferenças significativas inter-matriciais.

Após a avaliação de diferenças significativas entre matrizes, a análise de variância para os brancos, permite concluir quanto à carta de controlo adequada ao comportamento dos dados. De entre os elementos onde se comprovam diferenças significativas para as matrizes, os dados do Co também verificam diferenças significativas para os brancos. Desta forma, não é possível retirar conclusões acerca deste elemento pois o estudo é impossível. Para os restantes elementos, não foram verificadas diferenças significativas entre brancos, pelo que a carta de controlo adequada é a EWMAQ para matrizes. A elaboração destas cartas permitiu identificar alguma inconformidades, sobretudo associadas à matriz tomate. Nota também, para o facto de, quase a totalidade, dos valores que representam causas especiais de variação serem as últimas observações associadas à matriz. Este comportamento indica uma possível degradação na capacidade de medição do instrumento.

A aplicação desta metodologia, comprova o quão relevante é a definição do valor de alteração da média que se pretende estudar. Os resultados obtidos mostraram a sensibilidade da carta à alteração deste valor. Torna-se assim claro que a escolha do valor deste parâmetro é crítica para a avaliação posterior que se pretende, devendo refletir o nível de risco que se está disposto a correr. Quanto mais crítica é a aplicação do instrumento em estudo, menor deverá ser o risco a correr.

Dos 4 elementos cujos dados não apresentam diferenças significativas entre matrizes, o 52Cr é o único que verifica diferenças significativas entre os tipos de brancos. Para os 3 valores de δ estudados, o branco 4% é o único que não apresenta qualquer causa especial de variação, apresentando valores dentro dos limites de controlo calculados. Para o branco 20%, na primeira carta detectam-se situações de inconformidade para os últimos 4 valores, situação que desaparece com o aumento do valor do δ . O branco de 2% é, assim, o caso mais crítico no que diz respeito a causas especiais de variação. Identica-se também, para este tipo de brancos, uma possível ciclicidade comportamental, verificada sobretudo no primeiro lote de medições. Uma vez mais, fica comprovado o especial impacto que a definição do valor de δ tem nos resultados finais. Para esta análise de dados, separada pelos tipos de brancos para o elemento 52 Cr, conclui-se que quanto maior o valor de δ , menor é o número de causas especiais de variação identificadas.

Para o As, Mn e 77Se, há semelhança do que acontece para as matrizes, não são encontradas diferenças significativas entre os valores dos brancos. Assim os dados podem ser analisados na sua globalidade, sendo a carta especial de controlo EWMA, a melhor opção para o efeito.

A introdução destas metodologias no procedimento analítico estudado, traz benefícios desde logo, em termos de caracterização completa dos valores medidos. Com esta caracterização e consequente tratamento, é possível obter valores de LQ mais reduzidos e reduzir também a variabilidade do método. A aplicação das cartas especiais de controlo propostas, fornece também importantes indicadores de tendência, permitindo identificar possíveis degradações do instrumento e/ou reagentes.

5.2 Recomendações para Trabalhos Futuros

A presente dissertação sugere a implementação de metodologias de controlo estatístico a um método de análise laboratorial do teor de elementos traços em diferentes alimentos. Sendo esta, uma proposta de metodologia, é susceptível de aperfeiçoamentos, quer ao nível dos parâmetros variáveis como o $ARL_{Em\ controlo}$ ou o valor da alteração da média δ , quer ao nível das ferramentas utilizadas.

Uma outra abordagem que pode ser seguida, no âmbito desta metodologia analítica, passa pelo estudo da existência de correlações entre os brancos instrumentais, brancos digestão e resultados amostrais. Caso se comprove a existência de correlações, dois a dois entre as variáveis, pode-se através da regressão, tentar prever o comportamento de uma em função da variação da outra. Estes dados podem contribuir para uma melhor percepção e rastreabilidade dos factores variáveis deste método analítico complexo.

Sendo o ICP-MS, uma técnica largamente utilizada a nível global, sendo que as aplicações que aqui se estudam, visam a qualidade e segurança dos alimentos, para os seres-vivos, deve existir real interesse em desenvolver técnicas que permitam um controlo, cada vez melhor dos resultados analíticos.

Referências bibliográficas

- Technologies, A. (2005). *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – A Primer*.
- Araujo, P. (2009). Key aspects of analytical method validation and linearity evaluation. *Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences*, 877(23), 2224–34.
- Beauchemin, D. (2010). Inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 82(12), 4786–810.
- Circus, D., Pl, P., & Giglio, J. J. (1993). Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry A Review Summary of Contents, 8(February).
- Curtius, A. J., Nardi, E. P., Evangelista, F. S., Tormen, L., Saint, T. D., Souza, S. S. De, & Barbosa, F. (2009). The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples, 112, 727–732.
- Ellison, S., Williams, A. (2012). Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3ª edição. EURACHEM/CITAC Guide
- Gonzalez, M. H., Souza, G. B., Oliveira, R. V, Forato, L. a, Nóbrega, J. a, & Nogueira, A. R. a. (2009). Microwave-assisted digestion procedures for biological samples with diluted nitric acid: identification of reaction products. *Talanta*, 79(2), 396–401.
- Guia RELACRE nº13, 2000. Validação de métodos internos de ensaio em análise química, Lisboa, RELACRE (ISBN 972-8574-02-9).
- Hill, S. J., Bloxham, M. J., & Worsfold, P. J. (1993). Chromatography Coupled With Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry A Review, 8.
- ISO 8466-1 (1990). “Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function”, International Organization for Standardization, Genève.
- Karkalousos, P., & Evangelopoulos, A. (2011). Quality Control in Clinical Laboratories.
- MacCarthy, B. L., & Wasusri, T. (2002). A review of non-standard applications of statistical process control (SPC) charts. *International Journal of Quality & Reliability Management*, 19(3), 295–320.
- Miller, J. N. (1991). Basic Statistical Methods for Analytical Chemistry Part 2 . Calibration and Regression Methods * A Review, 116 (January).
- Montgomery, D. C. (2009), Introduction to Statistical Quality Control, 4a edição, John Wiley Sons, Inc, Nova Iorque.

- Nardi, E. P., Evangelista, F. S., Tormen, L., Saint´Pierre, T. D., Curtius, A. J., Souza, S. S. De, & Barbosa, F. (2009). The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples. *Food Chemistry*, 112(3), 727–732.
- Pereira, Z. L. e Requeijo, J. G. (2008), *Qualidade: Planeamento e Controlo Estatístico de Processos, Fundamentos do Desenho de Experiências*, 1a edição, Prefácio, Caparica.
- Prichard, L., & Barwick, V. (n.d.). *Preparation of Calibration Curves A Guide to Best Practice*
- Ribani M et al. Validacao em metodos cromatograficos e electroforeticos. *Quimica Nova*, vol 27, no5. Sao Paulo. 2004
- Ruxton, G. D., Bea, G. U. Y., & Am, U. C. H. (2008). Some suggestions about appropriate use of the Kruskal e Wallis test, 1083–1087.
- Skoog DA, West DM, Holler FJ. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Saunders college publishing, International edition, 6th ed., 1995
- Voica, C., Dehelean, A., Iordache, A., & Geana, I. (2012). METHOD VALIDATION FOR DETERMINATION OF METALS IN SOILS BY ICP-MS *, 64(1), 221–231.

Anexos

Anexo A - Tabela de constantes

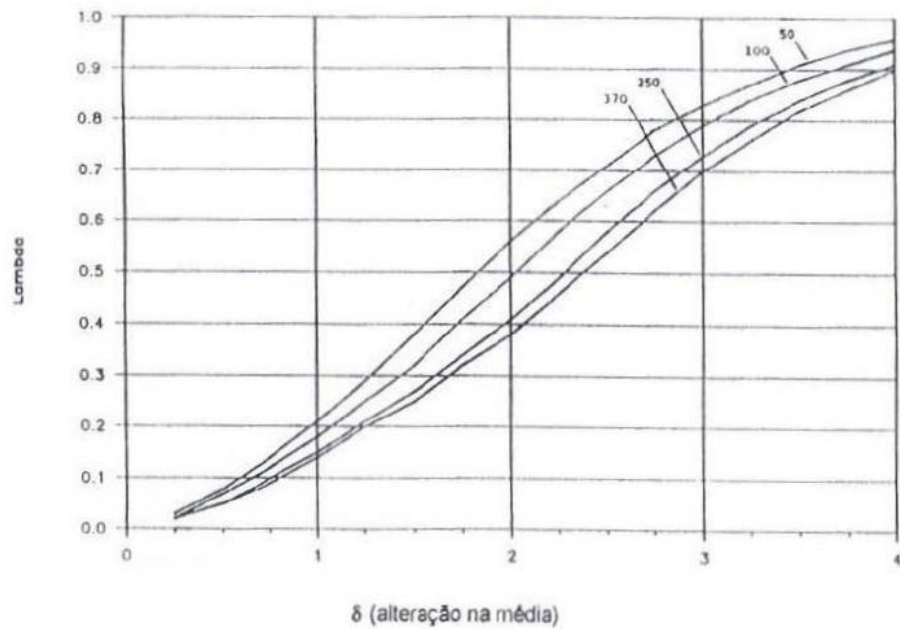


Figura A.1 – Tabela para determinação do λ para $ARL_{Em\ controlado\ reduzido}$

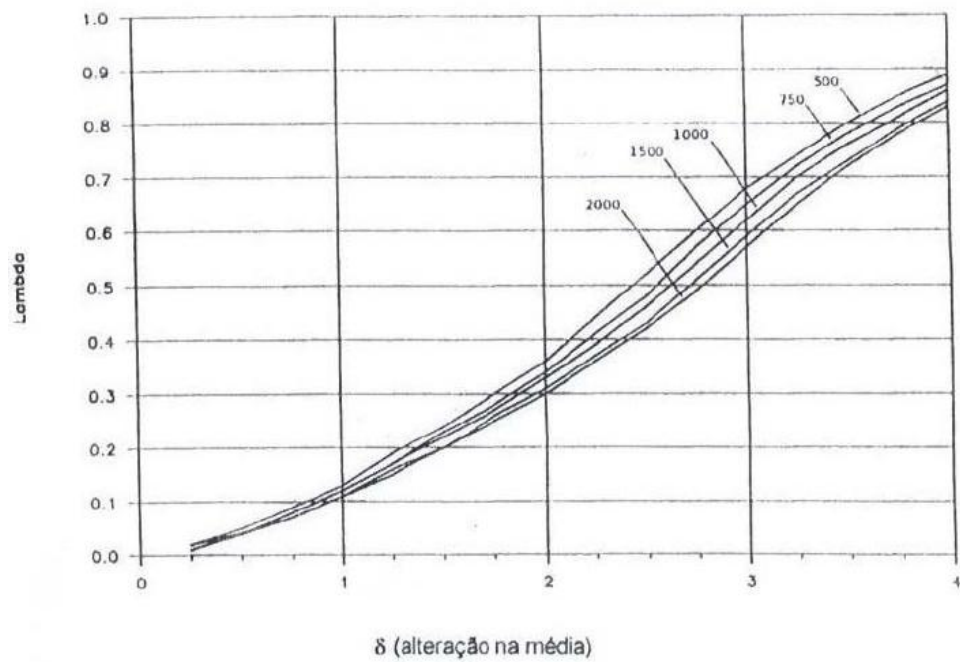


Figura A.2 - Tabela para determinação do λ para respectivo $ARL_{Em\ controlado\ elevado}$

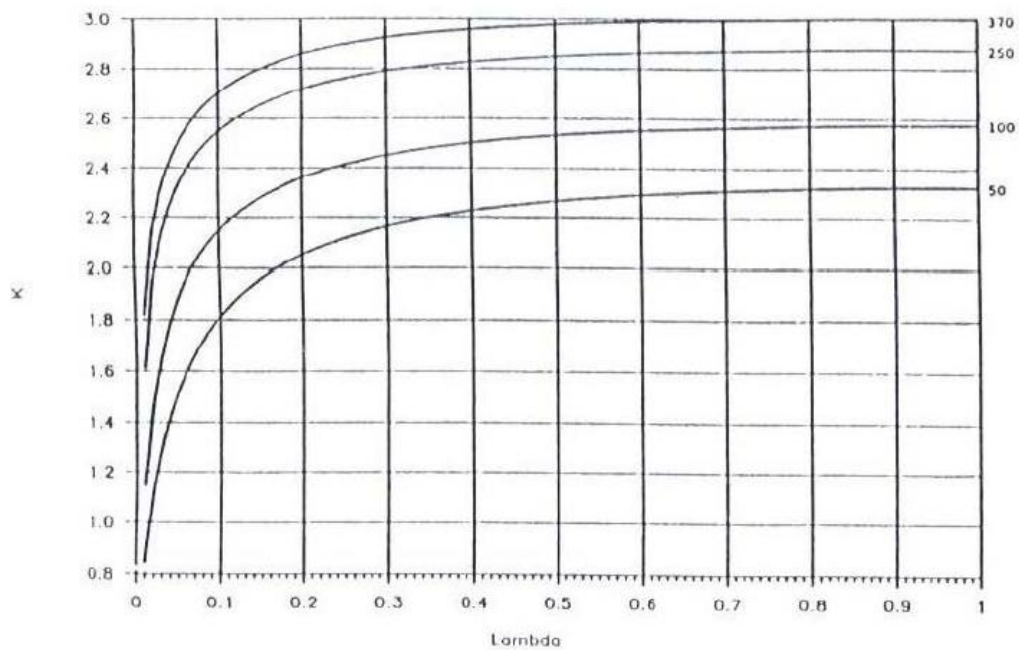


Figura A.3 – Tabela para determinação de K para $ARL_{Em\ controlado}$ reduzidos

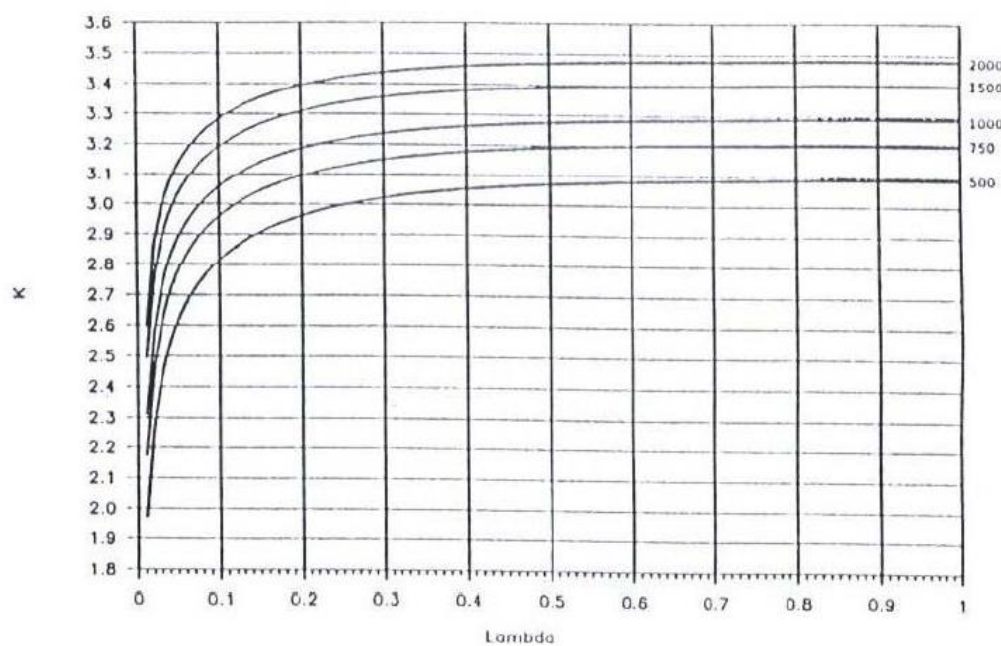


Figura A.4 - Tabela para determinação de K para $ARL_{Em\ controlado}$ elevados

Tabela A.1 – Distribuição da Estatística D de Lilliefors

n	α				
	0,2	0,15	0,1	0,05	0,01
4	0,300	0,319	0,352	0,381	0,417
5	0,285	0,299	0,315	0,337	0,405
6	0,265	0,277	0,294	0,319	0,364
7	0,247	0,258	0,276	0,300	0,348
8	0,233	0,244	0,261	0,285	0,331
9	0,223	0,233	0,249	0,271	0,311
10	0,215	0,224	0,239	0,258	0,294
11	0,206	0,217	0,230	0,249	0,284
12	0,199	0,212	0,223	0,242	0,275
13	0,190	0,202	0,214	0,234	0,268
14	0,183	0,194	0,207	0,227	0,261
15	0,177	0,187	0,201	0,220	0,257
16	0,173	0,182	0,195	0,213	0,250
17	0,169	0,177	0,189	0,206	0,245
18	0,166	0,173	0,184	0,200	0,239
19	0,163	0,169	0,179	0,195	0,235
20	0,160	0,166	0,174	0,190	0,231
25	0,149	0,153	0,165	0,180	0,203
30	0,131	0,136	0,144	0,161	0,187
>30	$\frac{0,736}{\sqrt{n}}$	$\frac{0,768}{\sqrt{n}}$	$\frac{0,805}{\sqrt{n}}$	$\frac{0,886}{\sqrt{n}}$	$\frac{1,031}{\sqrt{n}}$

Anexo B – Tabela de dados em bruto

Data		Hora	Analito	Matriz	208 Pb		52 Cr		Mn		Co		60 Ni		Cu		Zn		As		77 Se		Sr		111 Cd	
					X	s	X	s	X	s	X	s	X	s	X	s	X	s	X	s	X	s	X	s	X	s
1	22-12-2010	12:00	Branco 2%	arroz	0,024	0,005	0,028	0,007	0,003	0,005	-	-	0,010	0,004	0,025	0,004	-	-	0,005	0,018	-	-	-	-	0,009	0,005
2	22-12-2010	13:01	Branco 2%	arroz	0,048	0,048	0,011	0,060	0,180	0,306	-	-	0,023	0,061	0,037	0,077	-	-	0,030	0,052	-	-	-	-	0,032	0,046
3	22-12-2010	13:56	Branco 2%	arroz	0,019	0,001	0,025	0,002	0,005	0,000	-	-	0,007	0,002	0,009	0,002	-	-	0,009	0,004	-	-	-	-	0,005	0,000
4	22-12-2010	14:44	Branco 2%	arroz	0,062	0,000	0,014	0,001	0,016	0,000	-	-	0,035	0,002	0,001	0,001	-	-	0,002	0,013	-	-	-	-	0,038	0,001
5	22-12-2010	15:51	Branco 2%	arroz	0,061	0,000	0,019	0,001	0,015	0,001	-	-	0,036	0,002	0,000	0,002	-	-	0,011	0,006	-	-	-	-	0,037	0,000
6	22-12-2010	17:16	Branco 2%	arroz	0,062	0,001	0,020	0,004	0,015	0,000	-	-	0,034	0,001	0,002	0,001	-	-	0,003	0,016	-	-	-	-	0,038	0,000
7	22-12-2010	17:59	Branco 2%	arroz	0,046	0,001	0,024	0,002	0,024	0,001	-	-	0,030	0,003	0,002	0,002	-	-	0,006	0,032	-	-	-	-	0,035	0,001
8	22-12-2010	19:42	Branco 2%	arroz	0,045	0,001	0,036	0,001	0,023	0,000	-	-	0,034	0,003	0,003	0,002	-	-	0,018	0,016	-	-	-	-	0,035	0,001
9	14-01-2011	13:31	Branco 2%	cortiça digestão	0,002	0,001	0,063	0,000	-	-	-	-	0,082	0,002	-	-	-	-	0,010	0,001	-	-	-	-	0,007	0,001
10	02-05-2011	14:29	Branco 2%	quinoa	0,049	0,001	0,010	0,004	0,009	0,001	0,347	0,001	10,940	0,018	0,565	0,006	1,264	0,009	0,036	0,009	0,037	0,021	0,022	0,001	0,008	0,001
11	02-05-2011	14:34	Branco 2%	quinoa	0,017	0,001	0,041	0,003	0,002	0,000	0,029	0,000	0,091	0,002	0,153	0,002	0,952	0,020	0,013	0,017	0,038	0,023	0,014	0,000	0,020	0,000
12	02-05-2011	14:49	Branco 2%	quinoa	0,035	0,001	0,018	0,001	0,006	0,001	0,300	0,004	7,309	0,054	0,218	0,010	0,167	0,002	0,041	0,025	0,041	0,005	0,023	0,001	0,014	0,000
13	02-05-2011	14:54	Branco 2%	quinoa	0,017	0,000	0,032	0,001	0,003	0,000	0,029	0,000	0,092	0,003	0,154	0,002	0,951	0,013	0,008	0,006	0,025	0,007	0,015	0,001	0,021	0,000
14	07-05-2011	12:46	Branco 2%	pêra-maçã	0,032	0,000	0,003	0,001	0,025	0,000	0,013	0,000	0,031	0,001	0,042	0,000	0,165	0,009	0,018	0,006	0,053	0,009	0,030	0,000	0,024	0,000
15	07-05-2011	04:49	Branco 2%	pêra-maçã	0,014	0,000	0,011	0,003	0,013	0,001	0,010	0,000	0,002	0,003	0,011	0,001	0,081	0,018	0,004	0,005	0,009	0,022	0,011	0,000	0,009	0,000
16	10-08-2011	12:43	Branco 2%	quinoa e amaranthus	0,039	0,001	0,019	0,008	0,015	0,002	0,017	0,001	0,017	0,003	0,037	0,001	0,101	0,005	0,022	0,009	0,013	0,008	0,003	0,001	0,011	0,002
17	10-08-2011	13:03	Branco 2%	quinoa e amaranthus	0,038	0,001	0,018	0,004	0,015	0,001	0,016	0,000	0,022	0,002	0,037	0,003	0,054	0,030	0,005	0,013	0,008	0,005	0,003	0,000	0,010	0,001
18	10-08-2011	16:15	Branco 2%	quinoa e amaranthus	0,027	0,000	0,132	0,007	0,017	0,001	0,016	0,000	0,031	0,003	0,026	0,000	0,100	0,003	0,010	0,021	0,032	0,043	0,003	0,001	0,014	0,001
19	10-08-2011	17:15	Branco 2%	quinoa e amaranthus	0,018	0,001	0,102	0,004	0,049	0,001	0,087	0,001	0,112	0,002	0,090	0,001	0,080	0,002	0,037	0,033	0,051	0,018	0,005	0,000	0,045	0,003
20	26-08-2011	12:49	Branco 2%	tomate	0,037	0,000	0,016	0,001	0,000	0,000	0,006	0,000	0,035	0,002	0,030	0,001	0,023	0,004	0,025	0,006	0,047	0,016	-	-	0,015	0,000
21	26-08-2011	12:54	Branco 2%	tomate	0,032	0,000	0,014	0,004	0,002	0,000	0,006	0,000	0,036	0,001	0,033	0,001	0,029	0,004	0,045	0,009	0,039	0,014	-	-	0,016	0,000
22	26-08-2011	13:34	Branco 2%	tomate	0,034	0,000	0,273	0,039	0,094	0,028	0,006	0,000	0,032	0,001	0,005	0,005	0,028	0,008	0,033	0,016	0,032	0,037	-	-	0,016	0,000
23	26-08-2011	14:14	Branco 2%	tomate	0,058	0,000	0,086	0,005	0,019	0,000	0,032	0,000	0,047	0,002	0,043	0,001	0,017	0,001	0,008	0,014	0,078	0,018	-	-	0,018	0,001
24	26-08-2011	15:04	Branco 2%	tomate	0,057	0,000	0,076	0,035	0,042	0,020	0,033	0,000	0,045	0,000	0,027	0,004	0,004	0,002	0,009	0,013	0,020	0,027	-	-	0,019	0,000
25	01-09-2011	16:05	Branco 2%	caranguejo enlatado	0,063	0,000	0,005	0,003	0,023	0,000	0,018	0,000	0,013	0,001	0,018	0,001	0,617	0,007	0,031	0,003	0,038	0,014	0,049	0,000	0,002	0,000
26	01-09-2011	16:19	Branco 2%	caranguejo enlatado	0,063	0,000	0,003	0,002	0,023	0,000	0,018	0,000	0,014	0,002	0,018	0,002	0,614	0,006	0,027	0,007	0,022	0,012	0,049	0,000	0,002	0,000
27	01-09-2011	17:26	Branco 2%	caranguejo enlatado	0,063	0,000	0,031	0,010	0,024	0,001	0,017	0,000	0,018	0,002	0,013	0,007	0,601	0,014	0,049	0,003	0,067	0,011	0,066	0,017	0,005	0,003
28	01-09-2011	17:40	Branco 2%	caranguejo enlatado	0,063	0,000	0,010	0,001	0,023	0,001	0,017	0,000	0,017	0,001	0,018	0,001	0,615	0,004	0,037	0,023	0,001	0,005	0,053	0,001	0,004	0,000

29	26-09-2011	16:56	Branco 2%	ac tartarico	0,023	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,018	0,015	-	-	-	-	-	-
30	26-09-2011	17:34	Branco 2%	ac tartarico	0,023	0,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,019	0,013	-	-	-	-	-	-
31	29-09-2011	19:07	Branco 4%	rolha cortiça	0,001	0,001	0,041	0,005	0,016	0,001	0,016	0,000	0,002	0,005	0,016	0,006	0,044	0,013	0,017	0,027	0,009	0,131	0,022	0,000	0,002	0,002
32	29-09-2011	20:22	Branco 4%	rolha cortiça	0,002	0,001	0,106	0,003	0,044	0,004	0,016	0,000	0,027	0,013	0,022	0,006	0,082	0,005	0,018	0,012	0,013	0,045	0,029	0,003	0,003	0,001
33	12/15/2011	12:16	Branco 2%	resina colofonica	0,056	0,000	0,016	0,005	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,027	0,016	0,003	0,013	-	-	0,011	0,000
34	12/15/2011	13:17	Branco 2%	resina colofonica	0,056	0,001	0,078	0,015	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,030	0,014	0,113	0,033	-	-	0,011	0,000
35	12/15/2011	13:52	Branco 2%	resina colofonica	0,057	0,001	0,151	0,042	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,020	0,012	0,074	0,025	-	-	0,013	0,000
36	12/15/2011	14:31	Branco 2%	resina colofonica	0,056	0,001	0,027	0,011	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,018	0,013	0,073	0,023	-	-	0,011	0,000
37	12/15/2011	15:24	Branco 2%	resina colofonica	0,157	0,000	0,059	0,003	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,038	0,021	0,056	0,008	-	-	0,000	0,001
38	01-06-2012	12:21	Branco 2%	milho	0,016	0,006	0,009	0,006	0,043	0,007	0,017	0,005	0,073	0,004	0,044	0,005	0,190	0,014	0,006	0,014	0,031	0,039	0,049	0,006	0,026	0,005
39	01-06-2012	12:57	Branco 2%	milho	0,003	0,001	0,213	0,036	0,054	0,006	0,004	0,001	0,062	0,005	0,031	0,007	0,154	0,004	0,020	0,012	0,038	0,030	0,035	0,001	0,012	0,001
40	01-06-2012	14:09	Branco 2%	milho	0,048	0,001	0,021	0,006	0,023	0,001	0,005	0,000	0,027	0,004	0,004	0,004	0,051	0,006	0,003	0,005	0,045	0,011	0,085	0,001	0,036	0,001
41	01-06-2012	14:40	Branco 2%	milho	0,039	0,001	0,010	0,003	0,015	0,001	0,004	0,000	0,014	0,004	0,002	0,003	0,086	0,013	0,003	0,018	0,037	0,023	0,075	0,000	0,036	0,003
42	01-06-2012	15:06	Branco 2%	milho	0,036	0,001	0,148	0,020	0,032	0,003	0,004	0,001	0,001	0,003	0,019	0,012	0,031	0,010	0,003	0,008	0,188	0,049	0,078	0,001	0,035	0,003
43	03-01-2012	13:52	Branco 4%	rolha cortiça aglomerado	0,107	0,000	0,002	0,006	0,042	0,001	0,029	0,001	0,076	0,007	0,020	0,005	0,421	0,005	0,070	0,035	0,014	0,066	0,056	0,001	0,028	0,002
44	03-01-2012	15:15	Branco 4%	rolha cortiça aglomerado	0,107	0,003	0,044	0,009	0,059	0,014	0,022	0,003	0,069	0,004	0,021	0,003	0,420	0,038	0,096	0,004	0,030	0,042	0,060	0,003	0,030	0,004
45	03-01-2012	17:06	Branco 4%	rolha cortiça aglomerado	0,104	0,000	0,023	0,005	0,043	0,001	0,020	0,000	0,077	0,003	0,026	0,004	0,481	0,003	0,020	0,024	0,009	0,055	0,057	0,000	0,027	0,002
46	03-01-2012	18:45	Branco 4%	rolha cortiça aglomerado	0,104	0,001	0,117	0,013	0,057	0,001	0,020	0,000	0,065	0,006	0,019	0,003	0,480	0,006	0,000	0,056	0,002	0,006	0,060	0,000	0,028	0,000
47	13-01-2012	17:26	Branco 2%	rolha cortiça	0,025	0,001	0,005	0,005	0,004	0,001	0,012	0,000	0,019	0,002	0,041	0,007	0,089	0,025	0,036	0,002	0,016	0,005	0,016	0,000	0,003	0,001
48	13-01-2012	18:20	Branco 2%	rolha cortiça	0,020	0,001	0,031	0,003	0,007	0,001	0,011	0,000	0,036	0,007	0,005	0,011	0,017	0,016	0,036	0,013	0,026	0,011	0,015	0,001	0,001	0,001
49	13-01-2012	19:13	Branco 2%	rolha cortiça	0,019	0,001	0,103	0,008	0,079	0,006	0,013	0,000	0,079	0,006	0,023	0,006	0,030	0,013	0,024	0,034	0,049	0,026	0,032	0,000	0,003	0,001
50	13-01-2012	20:11	Branco 2%	rolha cortiça	0,060	0,001	0,028	0,003	0,001	0,001	0,003	0,001	0,047	0,005	0,063	0,008	0,179	0,015	0,003	0,007	0,061	0,017	0,023	0,001	0,002	0,000
51	13-01-2012	21:05	Branco 2%	rolha cortiça	0,056	0,001	0,023	0,004	0,000	0,000	0,005	0,000	0,030	0,021	0,052	0,007	0,166	0,019	0,011	0,003	0,047	0,006	0,022	0,000	0,002	0,001
52	13-01-2012	22:07	Branco 2%	rolha cortiça	0,058	0,001	0,004	0,009	0,022	0,005	0,005	0,000	0,036	0,005	0,052	0,015	0,123	0,037	0,027	0,024	0,006	0,048	0,027	0,002	0,000	0,000
53	21-03-2012	15:45	Branco 2%	mel	0,052	0,002	0,020	0,018	0,030	0,014	0,012	0,001	0,002	0,006	0,011	0,009	0,099	0,166	0,028	0,041	0,023	0,025	0,056	0,002	0,018	0,002
54	21-03-2012	16:23	Branco 4%	mel	0,048	0,000	0,061	0,012	0,018	0,000	0,009	0,000	0,008	0,001	0,016	0,001	0,281	0,011	0,009	0,046	0,056	0,018	0,054	0,000	0,018	0,002
55	23-03-2012	16:44	Branco 4%	mel	0,078	0,001	0,034	0,006	0,032	0,001	0,014	0,001	0,001	0,003	0,005	0,001	0,098	0,013	0,086	0,032	0,026	0,081	0,029	0,001	0,026	0,001
56	23-03-2012	17:56	Branco 4%	mel	0,074	0,000	0,125	0,011	0,056	0,003	0,007	0,000	0,005	0,002	0,016	0,001	0,105	0,011	0,062	0,047	0,039	0,020	0,031	0,001	0,028	0,001
57	23-03-2012	18:56	Branco 4%	mel	0,020	0,000	0,028	0,007	0,001	0,000	0,006	0,001	0,013	0,004	0,000	0,003	0,013	0,012	0,036	0,042	0,015	0,003	0,000	0,000	0,016	0,001
58	23-03-2012	20:00	Branco 4%	mel	0,019	0,000	0,170	0,015	0,023	0,002	0,001	0,000	0,017	0,001	0,004	0,005	0,013	0,008	0,002	0,036	0,026	0,039	0,000	0,001	0,016	0,002
59	23-03-	20:48	Branco 4%	mel	0,030	0,000	0,037	0,005	0,006	0,000	0,006	0,000	0,007	0,002	0,020	0,002	0,119	0,013	0,025	0,048	0,092	0,022	0,016	0,000	0,012	0,001

	2012																									
60	23-03-2012	21:55	Branco 4%	mel	0,029	0,001	0,007	0,015	0,027	0,001	0,004	0,000	0,001	0,003	0,018	0,005	0,135	0,012	0,039	0,047	0,070	0,018	0,016	0,001	0,013	0,002
61	06-07-2012	10:39	Branco 20%	alface+batata+couve	0,036	0,001	0,037	0,004	0,000	0,001	0,000	0,003	0,001	0,004	0,010	0,006	0,009	0,011	0,012	0,013	0,001	0,017	0,001	0,001	0,014	0,000
62	07-07-2012	12:17	Branco 20%	alface+batata+couve	0,017	0,001	0,183	0,014	0,118	0,015	0,007	0,002	0,055	0,000	0,057	0,008	0,277	0,023	0,122	0,029	0,099	0,083	0,009	0,002	0,013	0,001
63	13-07-2012	13:16	Branco 20%	alface+batata+couve	0,035	0,001	0,057	0,004	0,048	0,001	0,004	0,001	0,030	0,003	0,009	0,001	0,006	0,006	0,019	0,032	0,011	0,057	0,095	0,001	0,013	0,001
64	13-07-2012	14:32	Branco 20%	alface+batata+couve	0,031	0,000	0,022	0,004	0,046	0,001	0,000	0,000	0,030	0,004	0,010	0,002	0,003	0,002	0,028	0,040	0,002	0,067	0,093	0,001	0,010	0,000
65	19-07-2012	11:57	Branco 20%	água hortas	0,008	0,000	0,042	0,004	0,004	0,001	0,006	0,000	0,004	0,015	0,043	0,001	0,079	0,003	0,003	0,027	0,002	0,044	0,012	0,001	0,002	0,001
66	19-07-2012	20:38	Branco 20%	água hortas	0,047	0,002	0,156	0,002	0,002	0,000	0,006	0,001	0,225	0,000	0,078	0,012	0,002	0,012	0,033	0,062	0,050	0,006	0,490	0,002	0,009	0,001
67	20-07-2012	13:12	Branco 20%	água hortas	0,008	0,000	0,063	0,005	0,005	0,002	0,005	0,000	0,019	0,003	0,040	0,003	0,081	0,007	0,004	0,066	0,052	0,002	0,013	0,001	0,001	0,001
68	26-07-2012	17:07	Branco 20%	alface	0,044	0,000	0,024	0,007	0,022	0,001	0,006	0,000	0,010	0,015	0,020	0,002	0,230	0,004	0,022	0,018	0,007	0,021	0,045	0,001	0,027	0,001
69	26-07-2012	18:45	Branco 20%	alface	0,056	0,000	0,268	0,033	0,169	0,007	0,005	0,000	0,003	0,007	0,008	0,003	0,235	0,014	0,009	0,028	0,026	0,035	0,024	0,000	0,026	0,000
70	26-07-2012	19:47	Branco 20%	alface	0,014	0,001	0,082	0,012	0,052	0,002	0,011	0,000	0,002	0,004	0,031	0,004	0,318	0,007	0,011	0,022	0,030	0,012	0,054	0,000	0,027	0,000
71	30-08-2012	10:17	Branco 20%	Batata c/ e s/ casca	0,160	0,001	0,104	0,012	0,003	0,004	0,014	0,001	0,048	0,002	0,073	0,005	0,058	0,002	0,020	0,024	0,002	0,017	0,041	0,001	0,020	0,001
72	30-08-2012	11:41	Branco 20%	Batata c/ e s/ casca	0,153	0,000	0,048	0,015	0,014	0,001	0,019	0,000	0,057	0,002	0,079	0,001	0,049	0,004	0,031	0,047	0,059	0,009	0,037	0,000	0,014	0,000
73	30-08-2012	13:00	Branco 20%	Batata c/ e s/ casca	0,154	0,000	0,113	0,002	0,026	0,009	0,019	0,000	0,046	0,002	0,038	0,010	0,028	0,032	0,025	0,035	0,030	0,018	0,040	0,002	0,015	0,000
74	31-08-2012	15:28	Branco 20%	Batata c/ e s/ casca	0,011	0,001	0,092	0,006	0,022	0,003	0,027	0,000	0,053	0,001	0,065	0,002	0,080	0,005	0,012	0,009	0,021	0,025	0,020	0,001	0,007	0,002
75	31-08-2012	12:07	Branco 20%	Batata c/ e s/ casca	0,012	0,001	0,129	0,012	0,027	0,001	0,026	0,000	0,062	0,001	0,070	0,003	0,027	0,020	0,040	0,037	0,056	0,021	0,018	0,001	0,011	0,000
76	06-09-2012	08:59	Branco 2%	Tomate	0,022	0,001	0,029	0,006	0,005	0,001	0,016	0,001	0,018	0,006	0,006	0,006	0,009	0,012	0,144	0,039	0,035	0,008	0,007	0,001	0,002	0,001
77	06-09-2012	10:39	Branco 2%	Tomate	0,017	0,000	0,032	0,003	0,008	0,000	0,019	0,000	0,025	0,001	0,012	0,003	0,017	0,014	0,130	0,048	0,043	0,039	0,011	0,000	0,005	0,000
78	06-09-2012	11:36	Branco 2%	Tomate	0,034	0,000	0,014	0,009	0,001	0,001	0,014	0,001	0,011	0,004	0,016	0,003	0,010	0,010	0,131	0,021	0,013	0,069	0,002	0,001	0,001	0,001
79	06-09-2012	08:02	Branco 2%	Tomate	0,033	0,000	0,009	0,001	0,002	0,001	0,016	0,000	0,014	0,004	0,013	0,003	0,036	0,025	0,161	0,033	0,035	0,031	0,003	0,000	0,000	0,000
80	13-09-2012	06:19	Branco 20%	Tomate	0,075	0,002	0,007	0,003	0,014	0,001	0,020	0,001	0,016	0,002	0,007	0,003	0,172	0,001	0,016	0,042	0,013	0,031	0,025	0,001	0,018	0,001
81	13-09-2012	08:06	Branco 20%	Tomate	0,073	0,000	0,113	0,011	0,045	0,002	0,004	0,000	0,008	0,002	0,002	0,004	0,186	0,004	0,003	0,033	0,062	0,049	0,024	0,001	0,013	0,000
82	13-09-2012	11:08	Branco 20%	Tomate	0,067	0,001	0,002	0,005	0,006	0,002	0,004	0,002	0,018	0,002	0,022	0,001	0,230	0,003	0,007	0,032	0,020	0,026	0,008	0,002	0,009	0,002
83	13-09-2012	12:23	Branco 20%	Tomate	0,064	0,001	0,058	0,004	0,073	0,011	0,006	0,000	0,009	0,001	0,002	0,004	0,192	0,017	0,006	0,007	0,005	0,021	0,033	0,016	0,008	0,001
84	18-10-2012	10:23	Branco 20%	Solos	0,006	0,001	0,010	0,005	0,002	0,000	0,009	0,000	0,020	0,001	0,017	0,002	0,070	0,007	0,010	0,020	0,051	0,042	0,015	0,000	0,000	0,001
85	18-10-2012	11:10	Branco 20%	Solos	0,014	0,000	0,030	0,011	0,019	0,004	0,011	0,000	0,016	0,002	0,013	0,002	0,013	0,015	0,022	0,002	0,229	0,061	0,016	0,000	0,002	0,002
86	26-10-2012	12:51	Branco 20%	Solos	0,023	0,000	0,052	0,007	0,001	0,001	0,002	0,001	0,018	0,003	0,055	0,002	0,145	0,005	0,031	0,035	0,010	0,039	0,017	0,001	0,013	0,000
87	26-10-2012	15:19	Branco 20%	Solos	0,022	0,001	0,114	0,008	0,146	0,001	0,001	0,001	0,040	0,003	0,077	0,002	0,120	0,011	0,007	0,015	0,062	0,026	0,006	0,001	0,003	0,000
88	26-10-2012	16:32	Branco 20%	Solos	0,021	0,000	0,123	0,005	0,148	0,001	0,001	0,002	0,035	0,002	0,077	0,002	0,122	0,012	0,035	0,047	0,147	0,037	0,004	0,000	0,000	0,002

Anexo C – Dados do estudo da estimativa dos parâmetros do processo

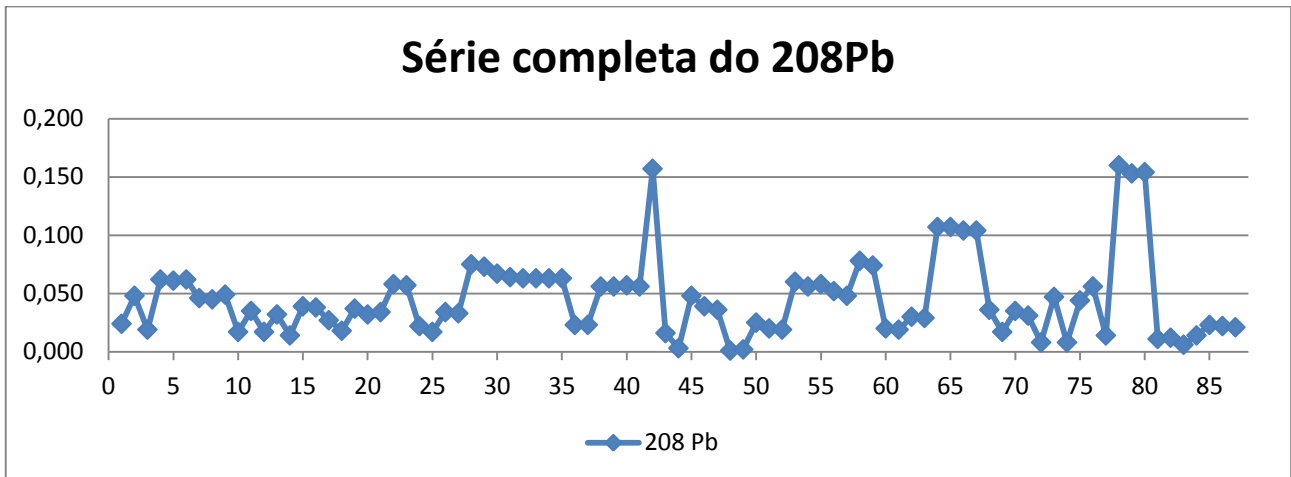


Figura C.1 - Representação gráfica da série completa de dados para o 208Pb

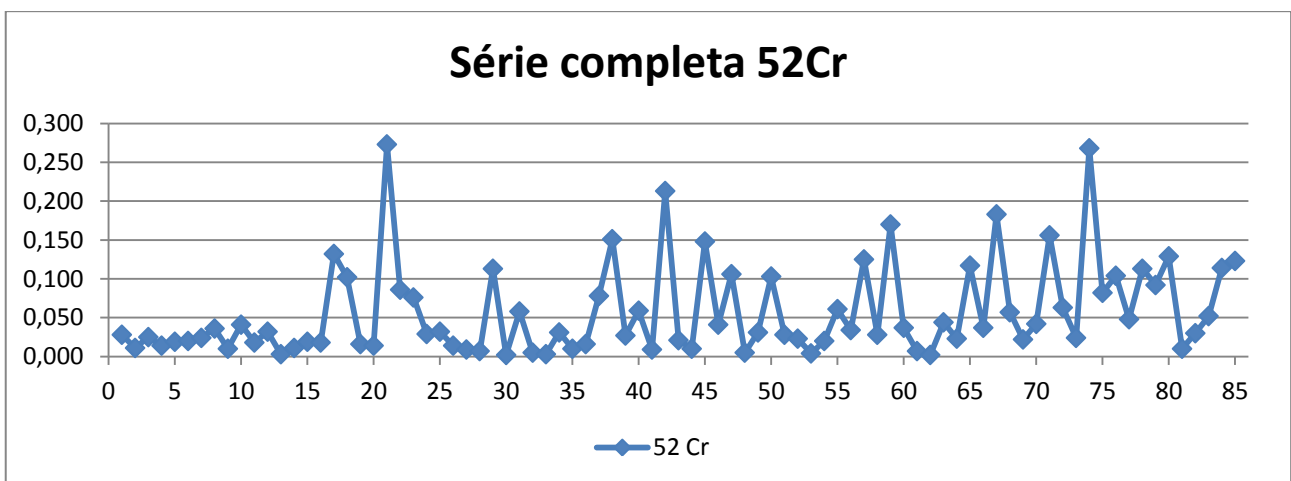


Figura C.2 - Representação gráfica da série completa de dados para o 52Cr

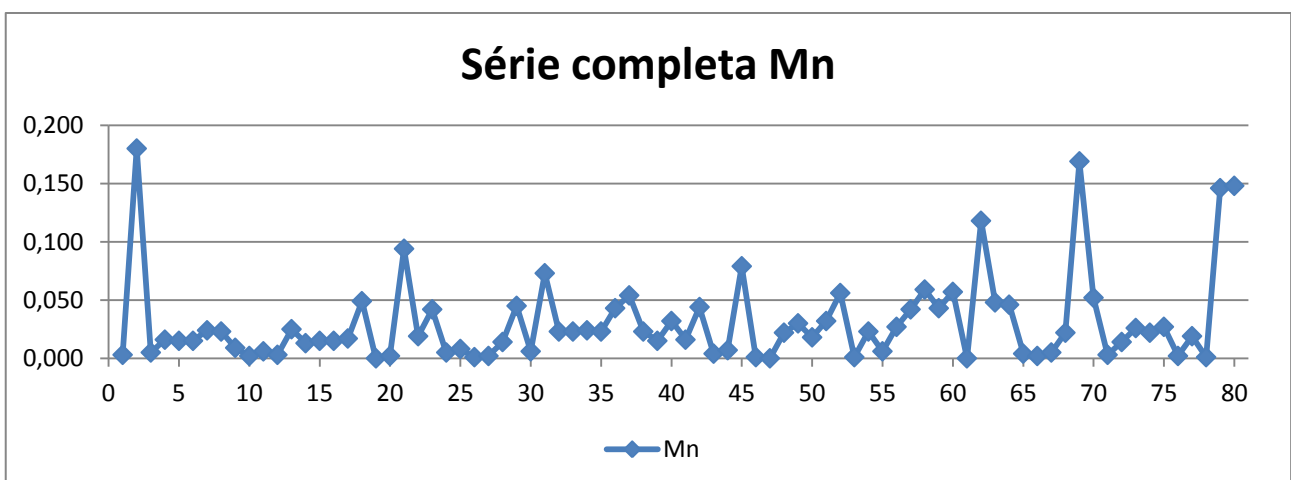


Figura C.3 - Representação gráfica da série completa de dados para o Mn

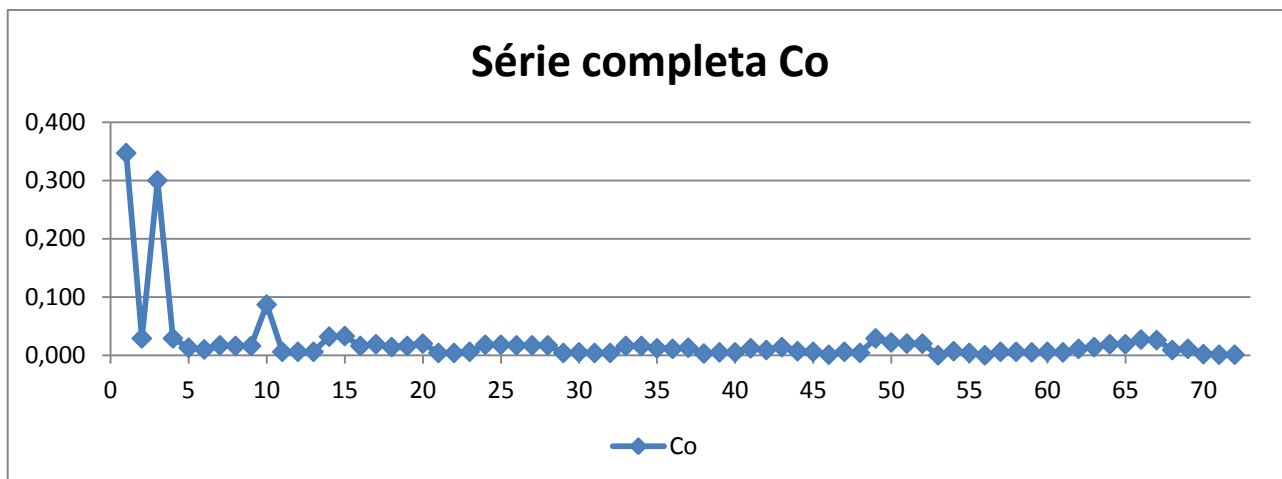


Figura C.4 - Representação gráfica da série completa de dados para o Co

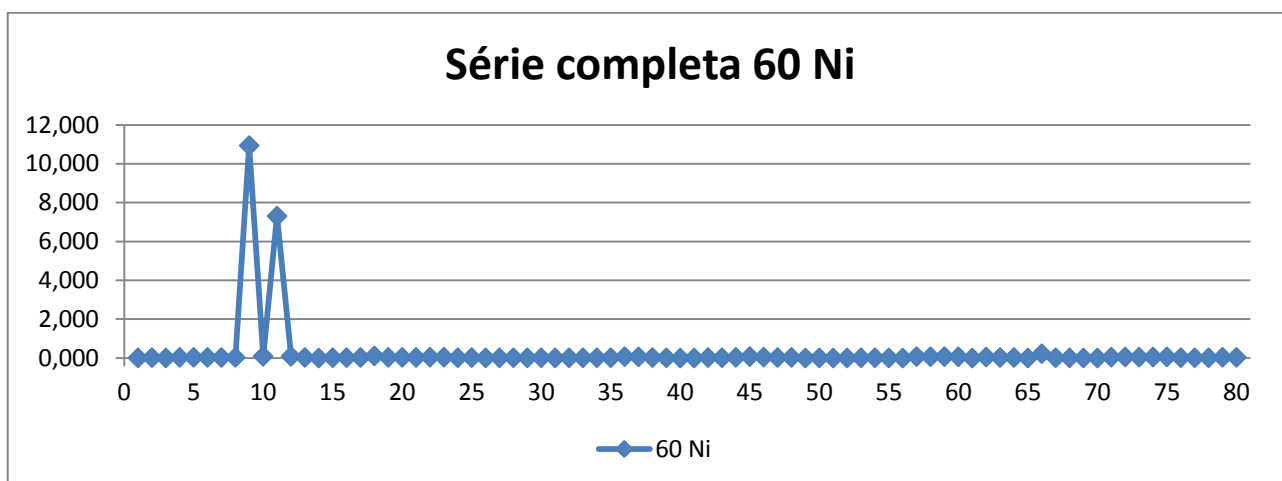


Figura C.5 - Representação gráfica da série completa de dados para o 60Ni

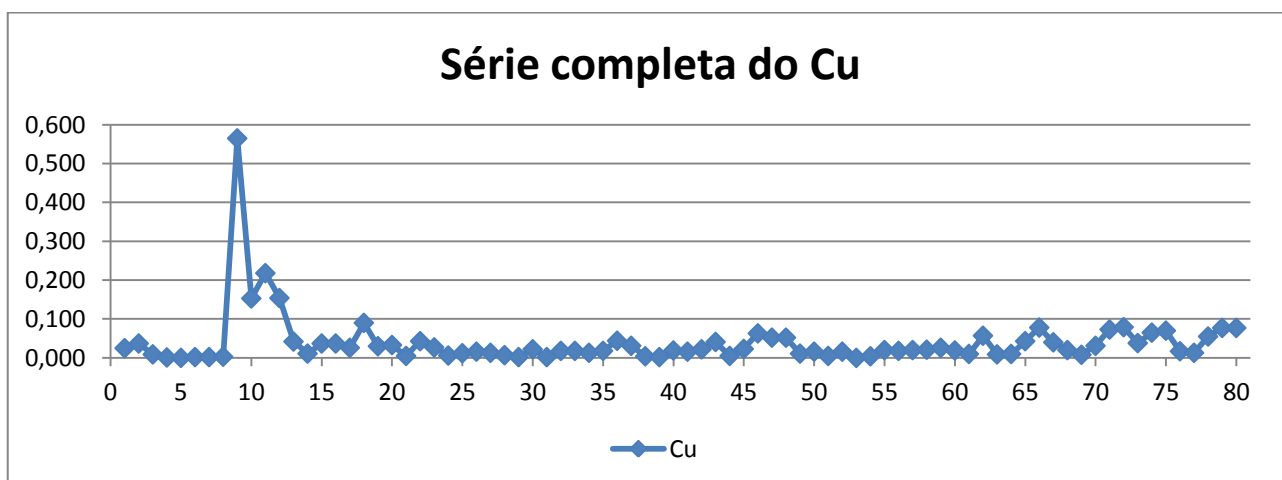


Figura C.6 - Representação gráfica da série completa de dados para o Cu



Figura C.7 - Representação gráfica da série completa de dados para o Zn

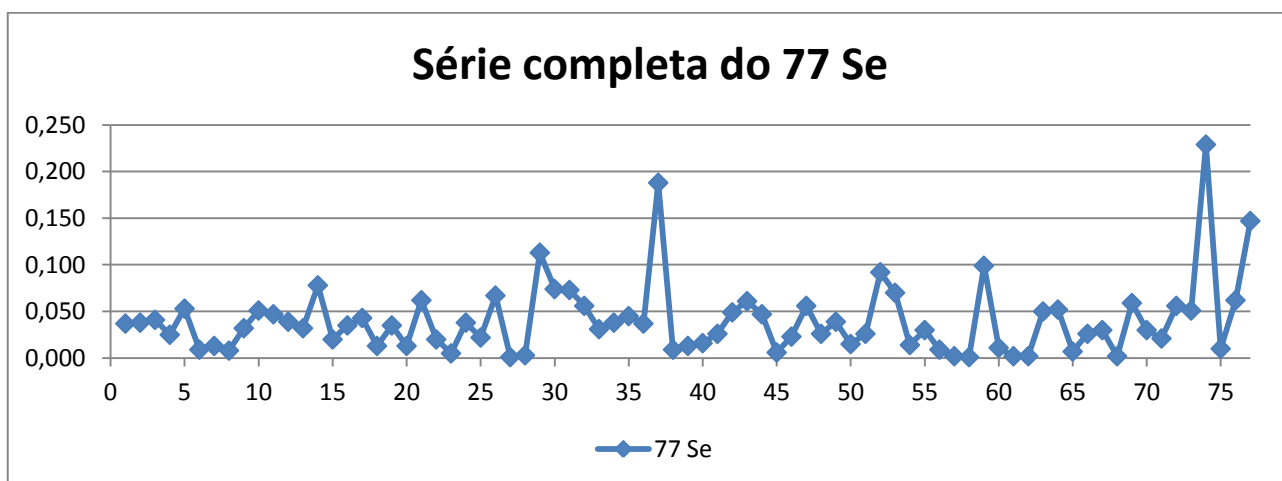


Figura C.8 - Representação gráfica da série completa de dados para o 77Se

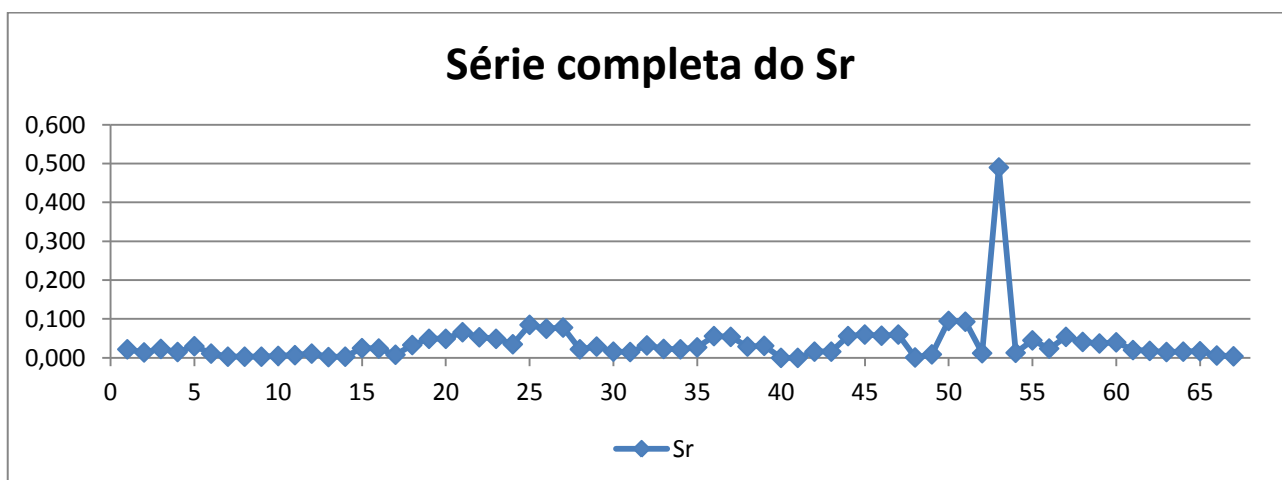


Figura C.9 - Representação gráfica da série completa de dados para o Sr

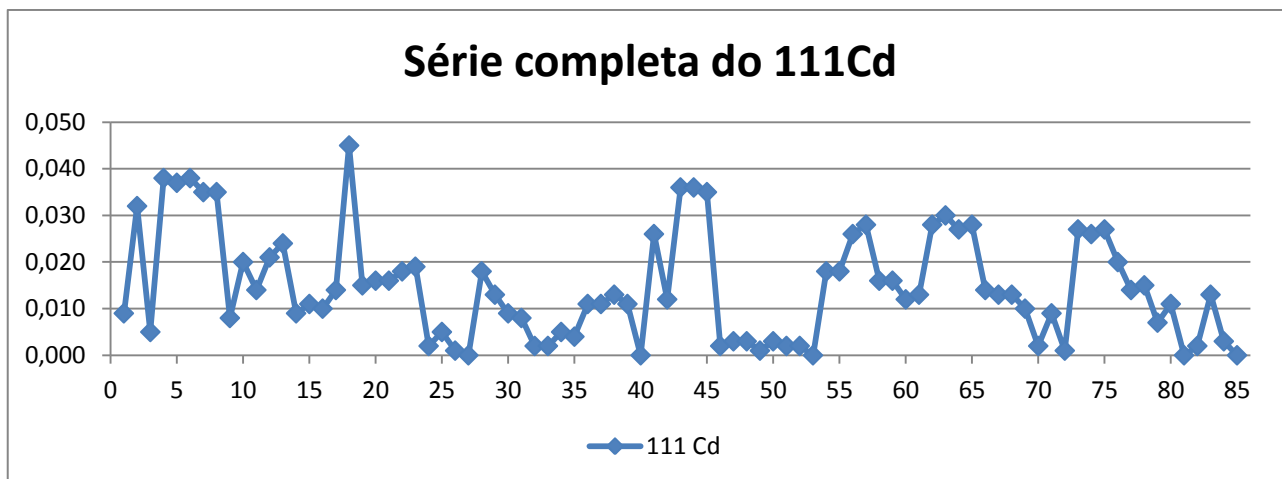


Figura C.10 - Representação gráfica da série completa de dados para o 111Cd

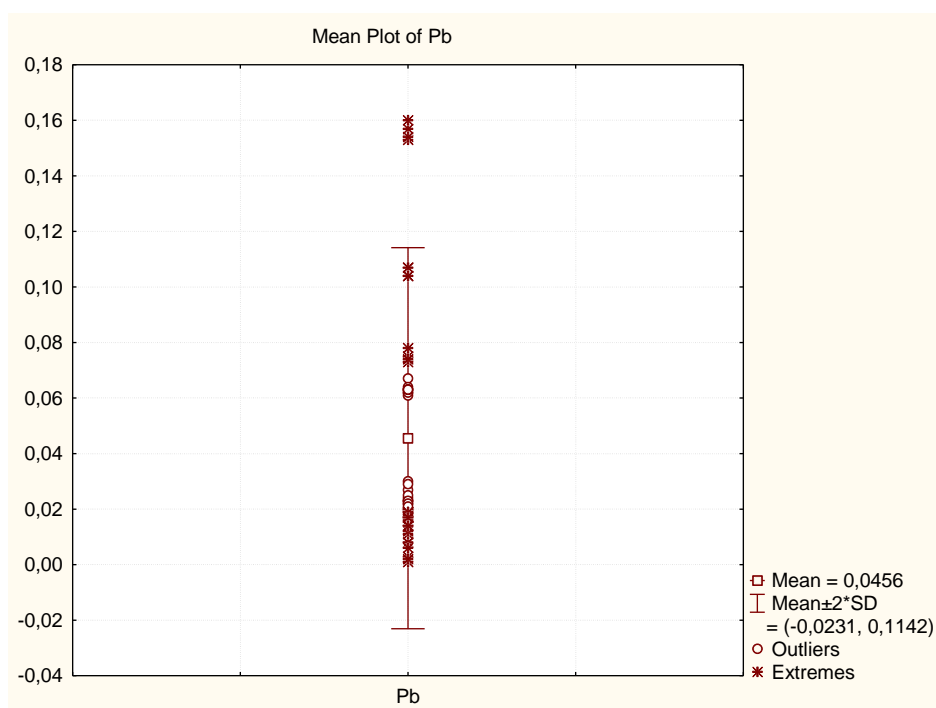


Figura C.11 - Gráfico das médias para o elemento 208Pb

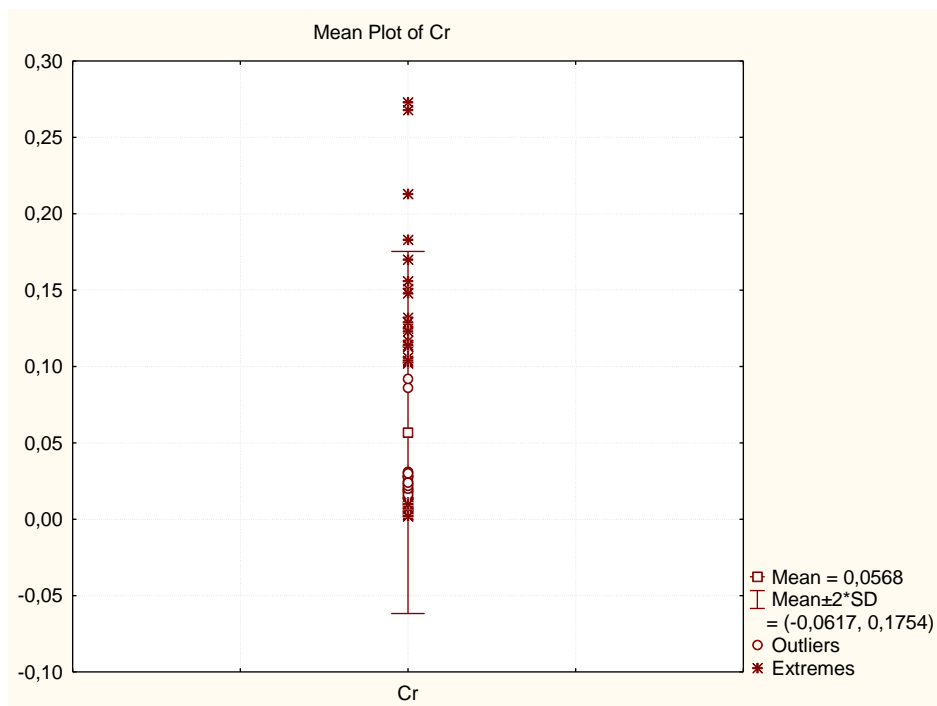


Figura C.12 - Gráfico das médias para o elemento 52Cr

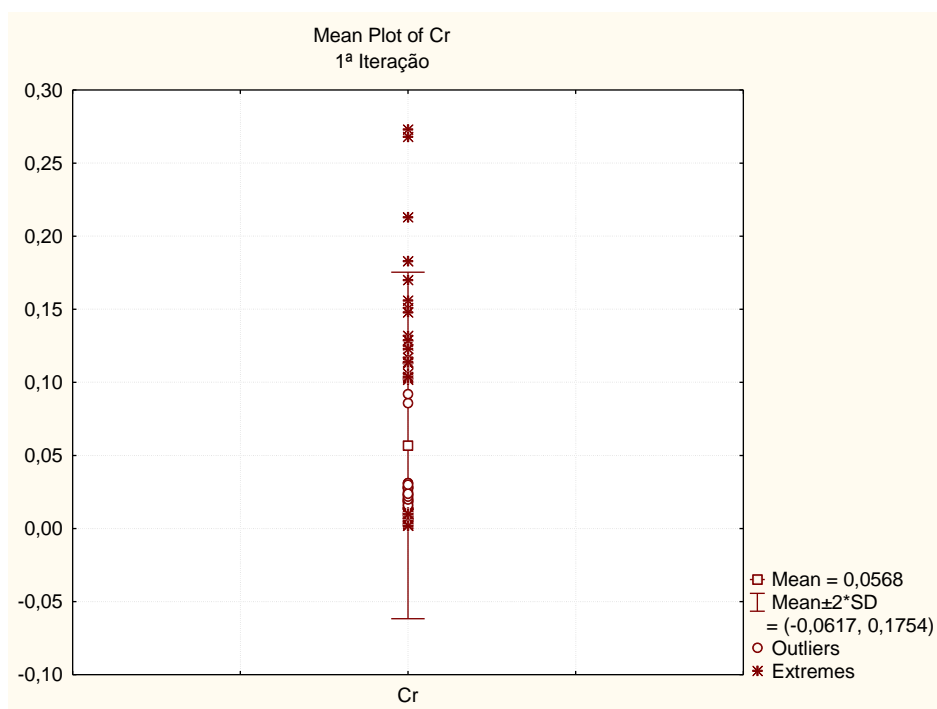


Figura C.13 - Gráfico iterado das médias para o elemento 52Cr

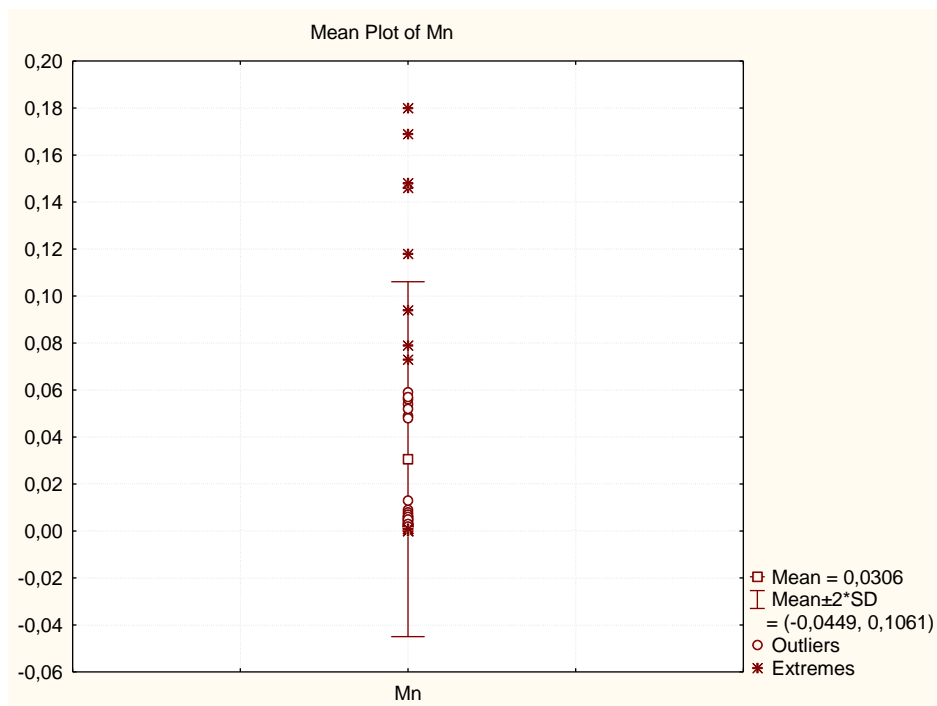


Figura C.14 - Gráfico das médias para o elemento Mn

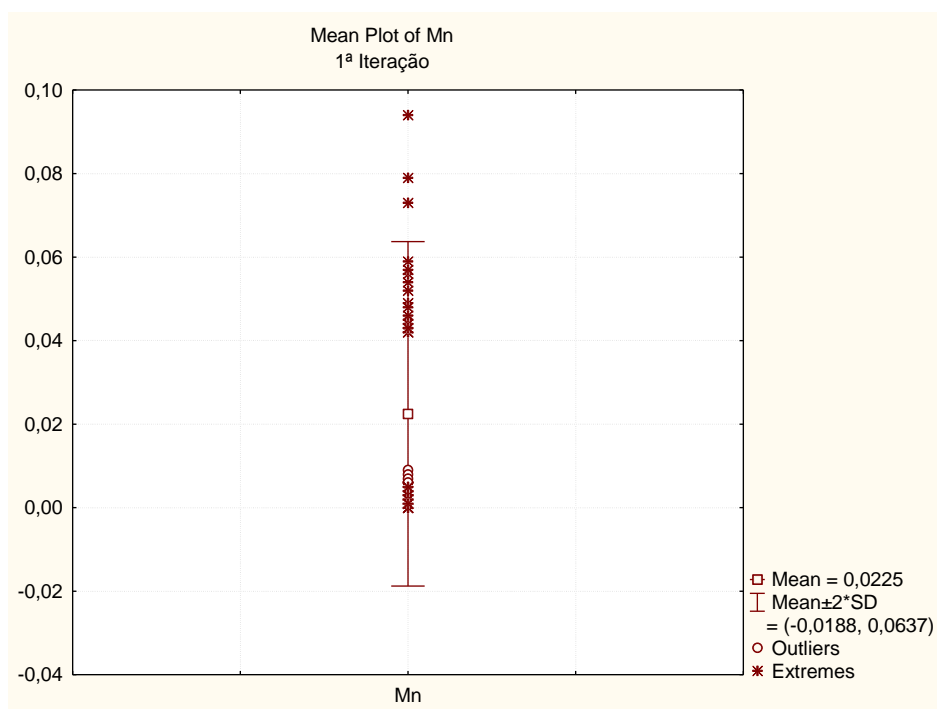


Figura C.15 - Gráfico iterado das médias para o elemento Mn

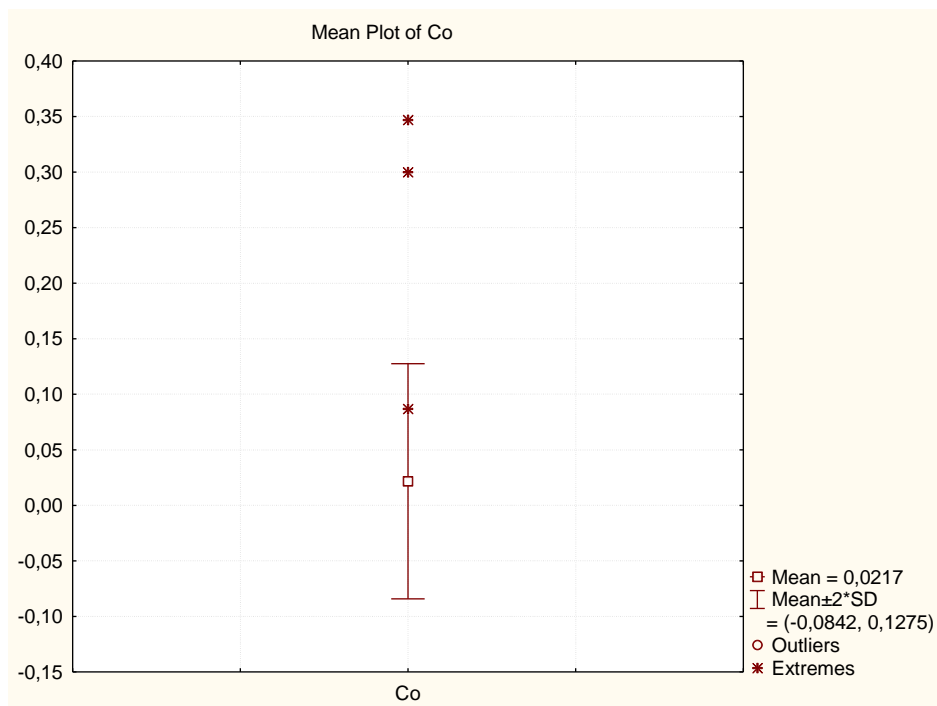


Figura C.16 - Gráfico das médias para o elemento Co

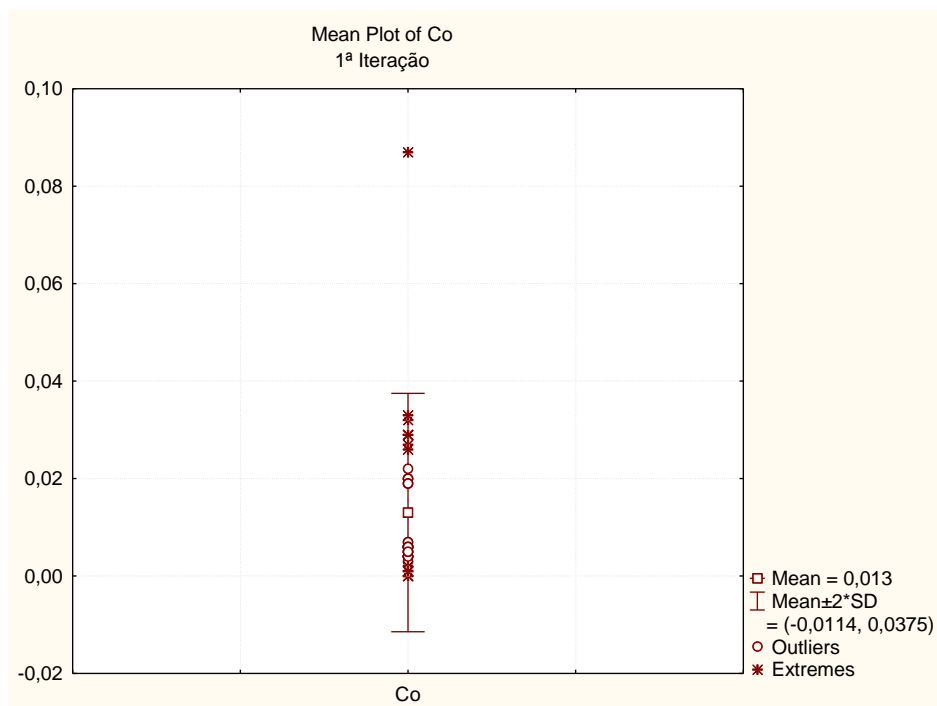


Figura C.17 - Gráfico das médias para o elemento Co

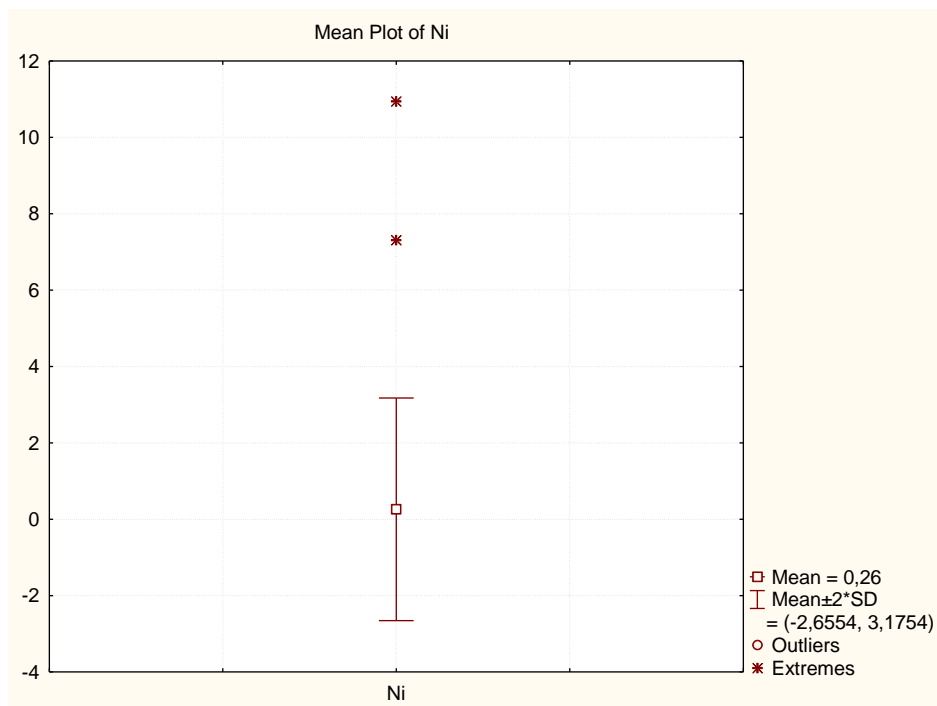


Figura C.18 - Gráfico das médias para o elemento Ni

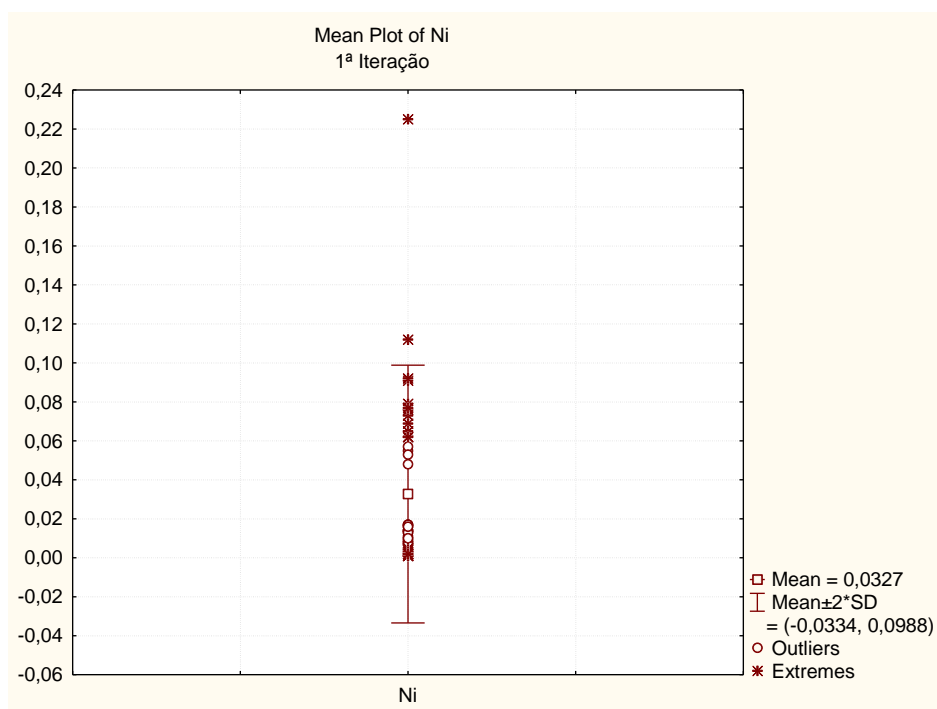


Figura C.19 - Gráfico iterado das médias para o elemento Ni

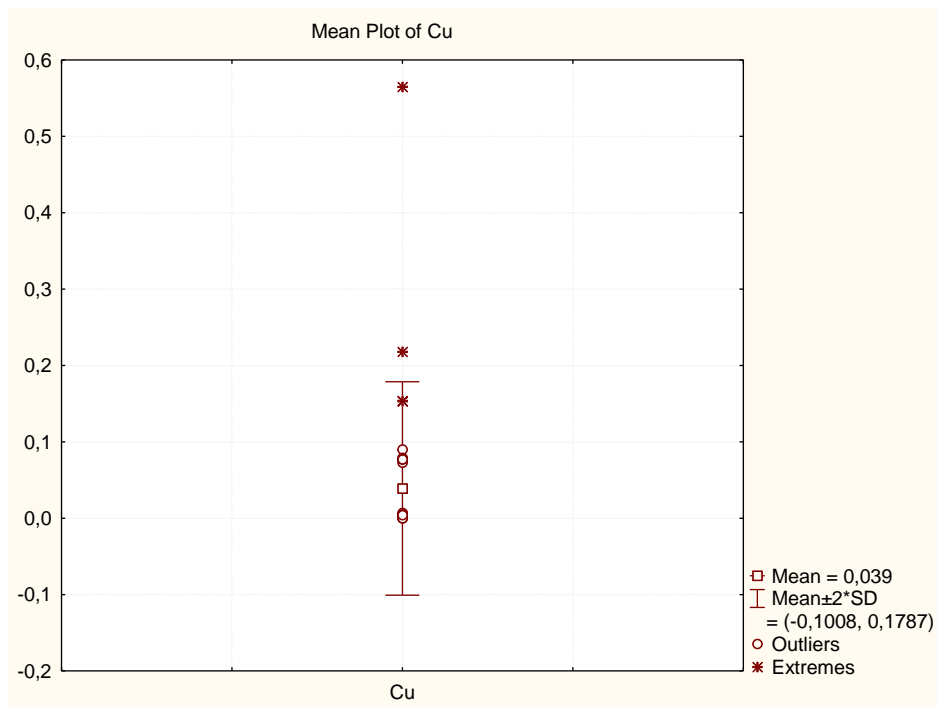


Figura C.20 - Gráfico das médias para o elemento Cu

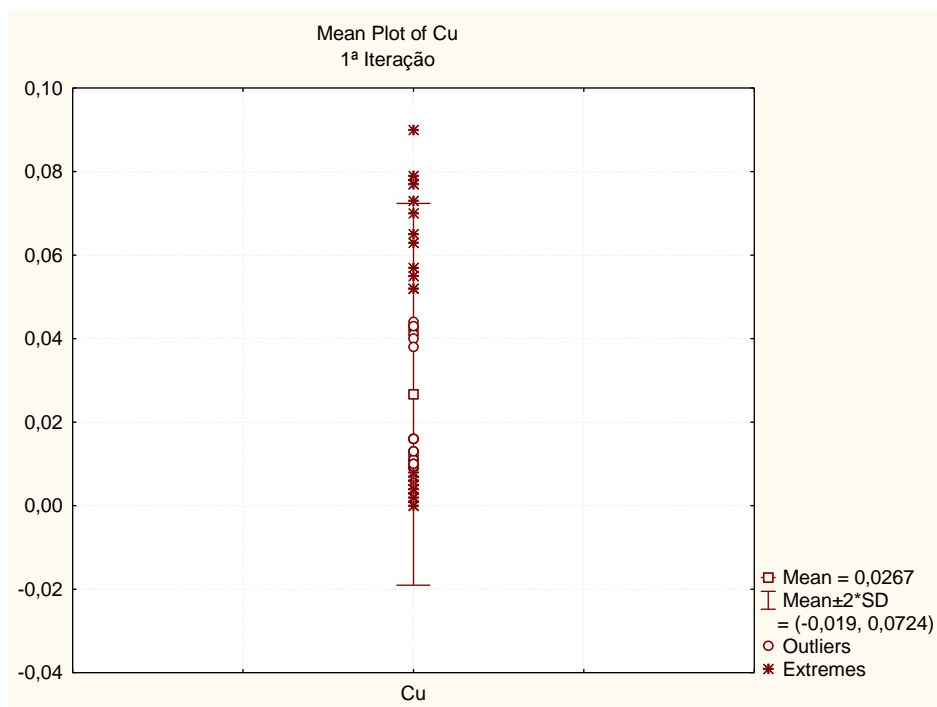


Figura C.21 - Gráfico iterado das médias para o elemento Cu

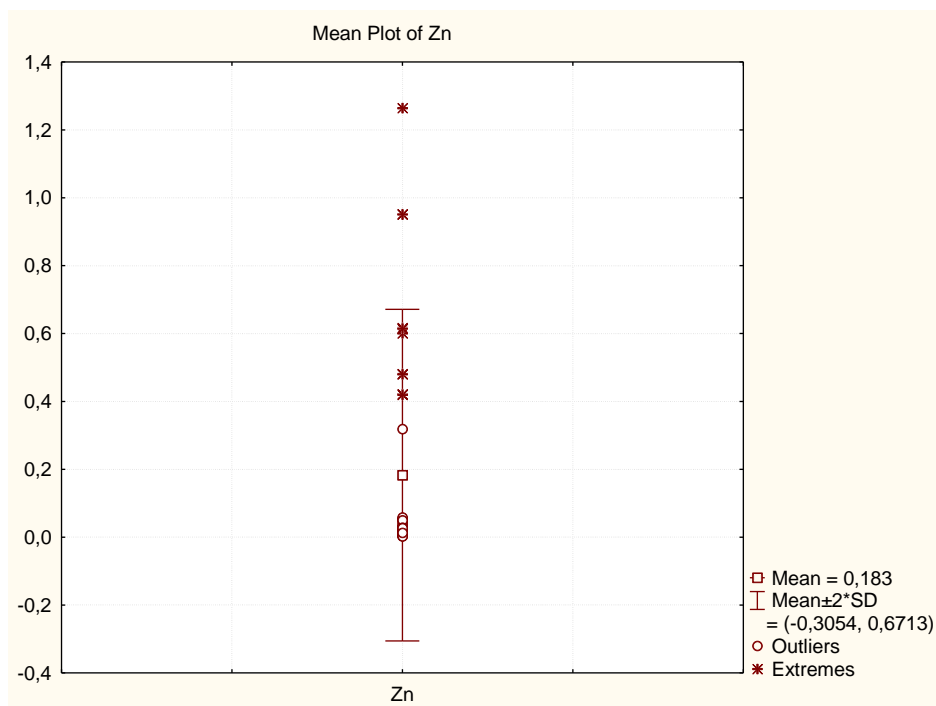


Figura C.22 - Gráfico das médias para o elemento Zn

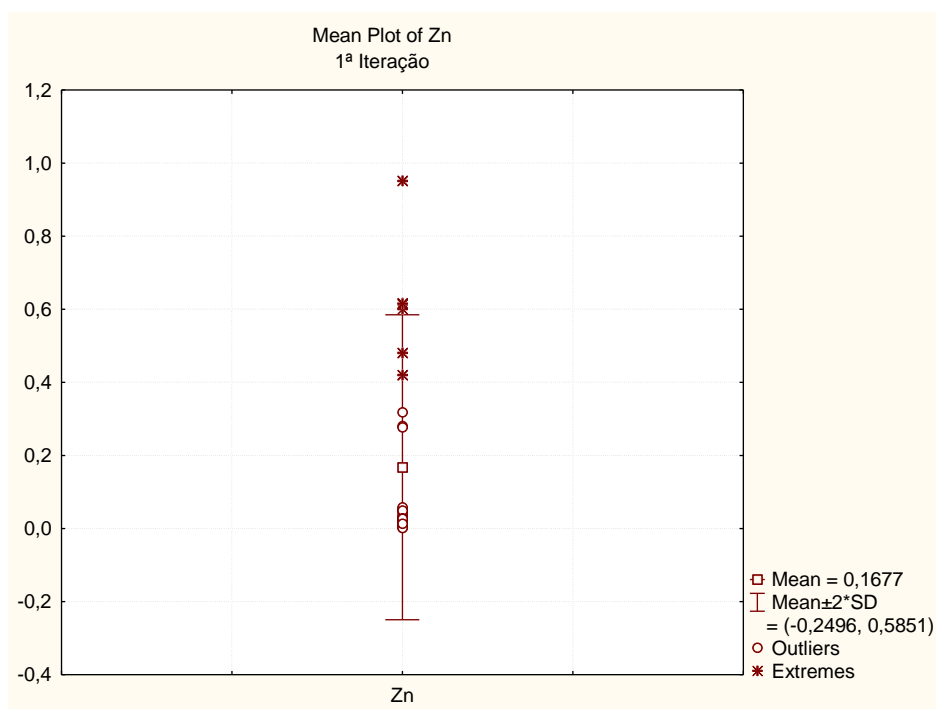


Figura C.23 - Gráfico iterado das médias para o elemento Zn

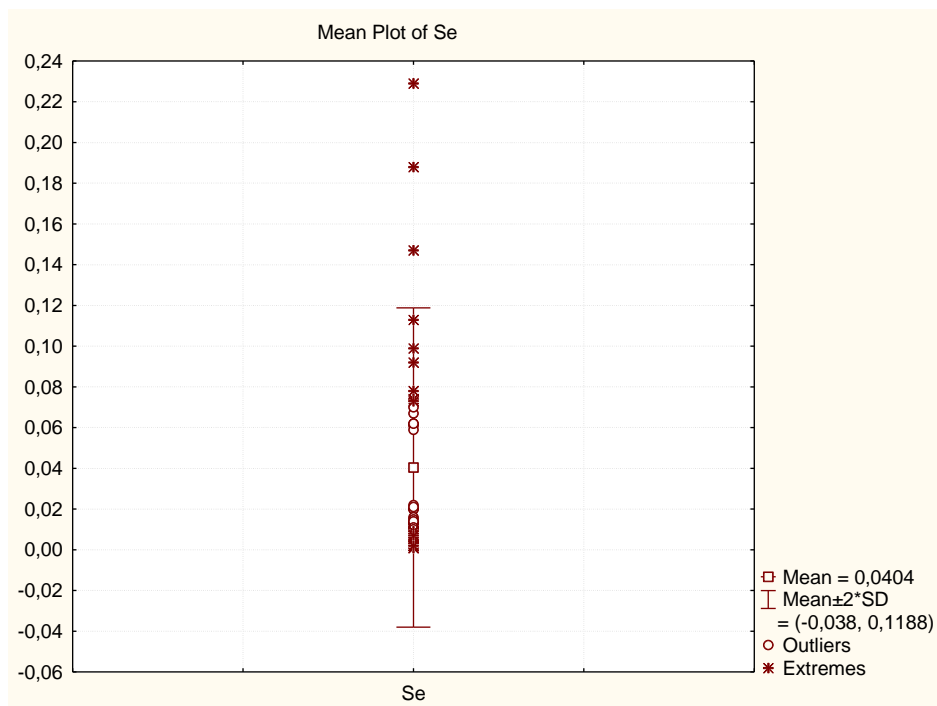


Figura C.24 - Gráfico das médias para o elemento Se

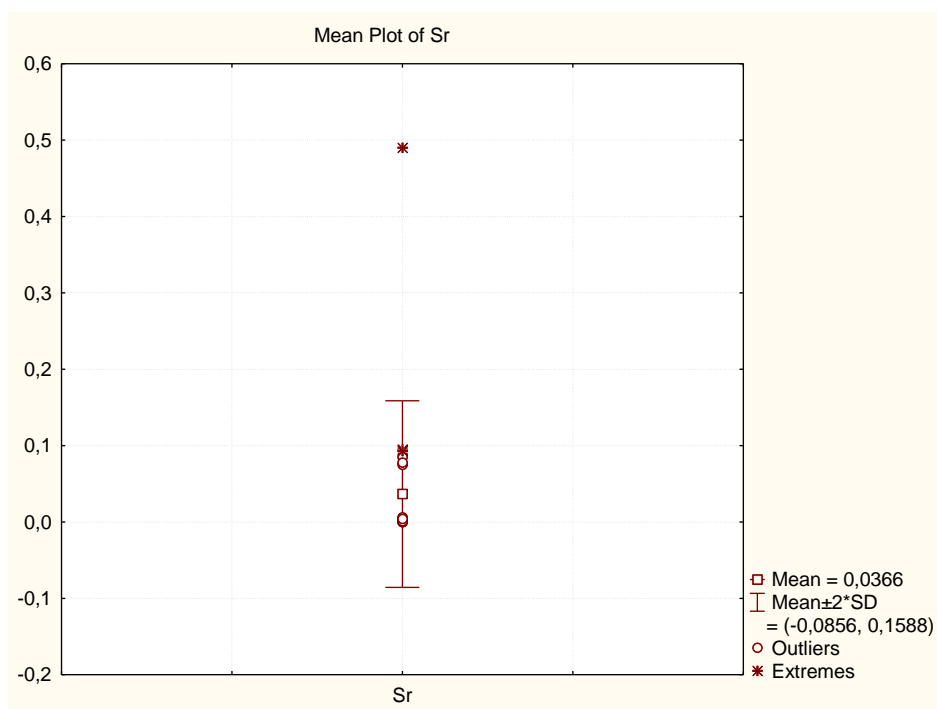


Figura C.25 - Gráfico das médias para o elemento Sr

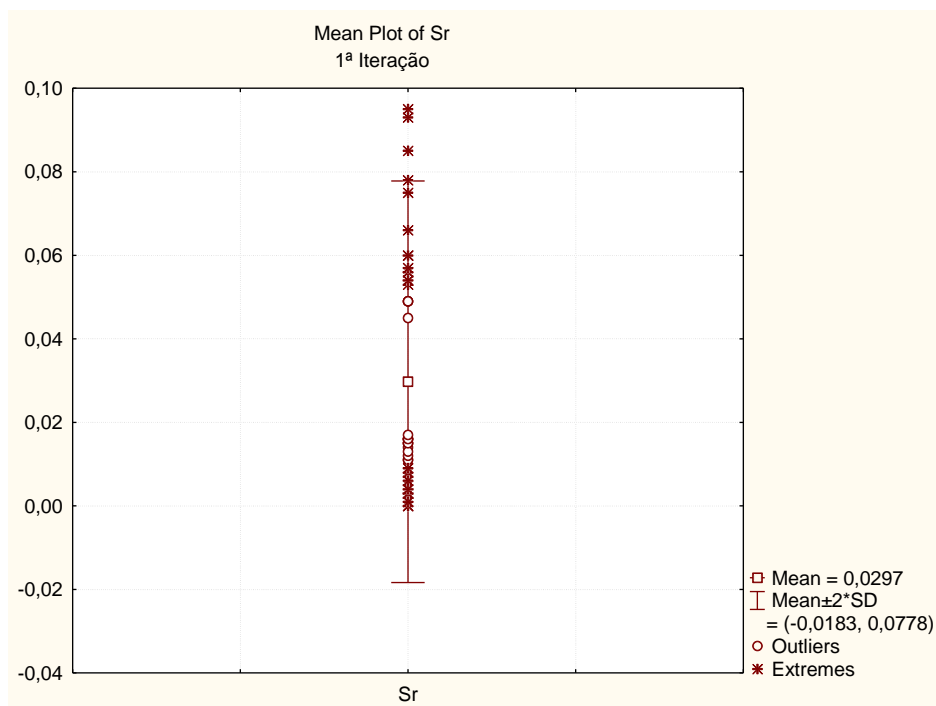


Figura C.26 - Gráfico iterado das médias para o elemento Sr

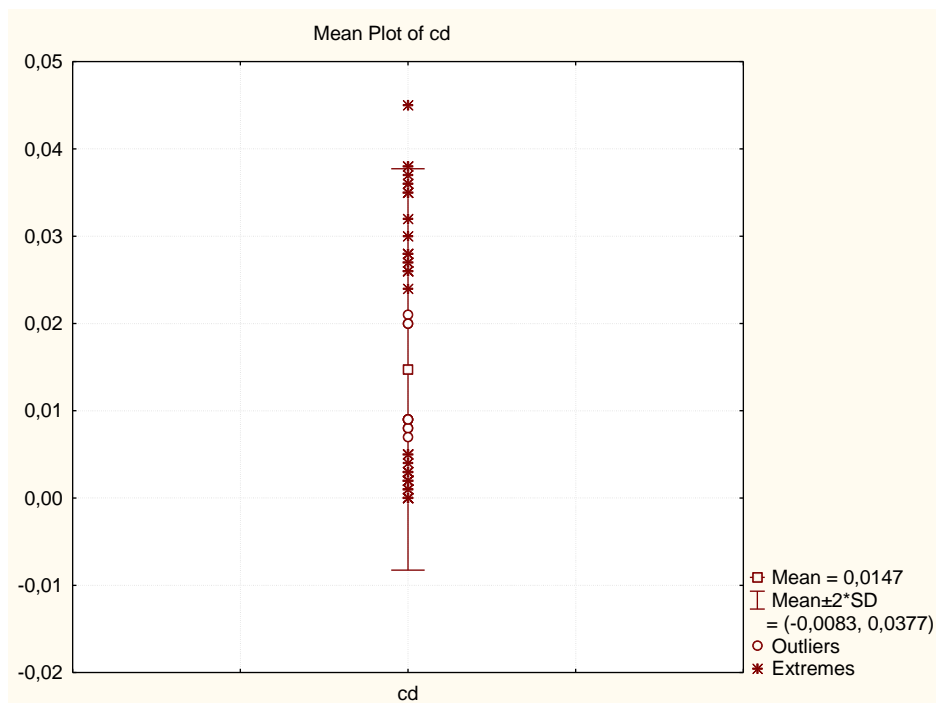


Figura C.27 - Gráfico das médias para o elemento 111Cd

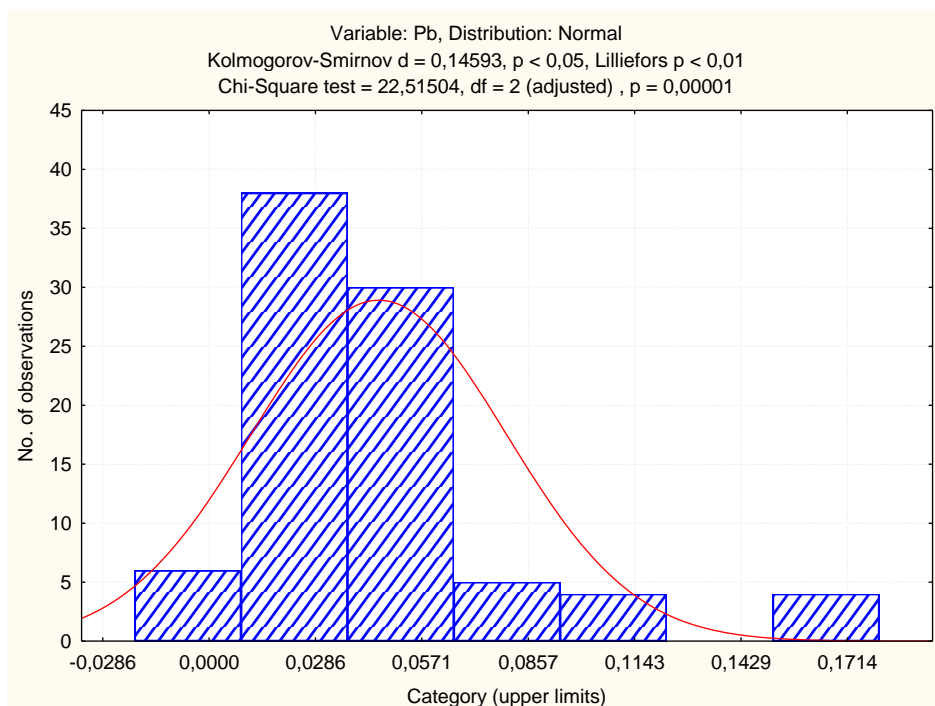


Figura C.28 - Histograma para os dados do elemento 208Pb

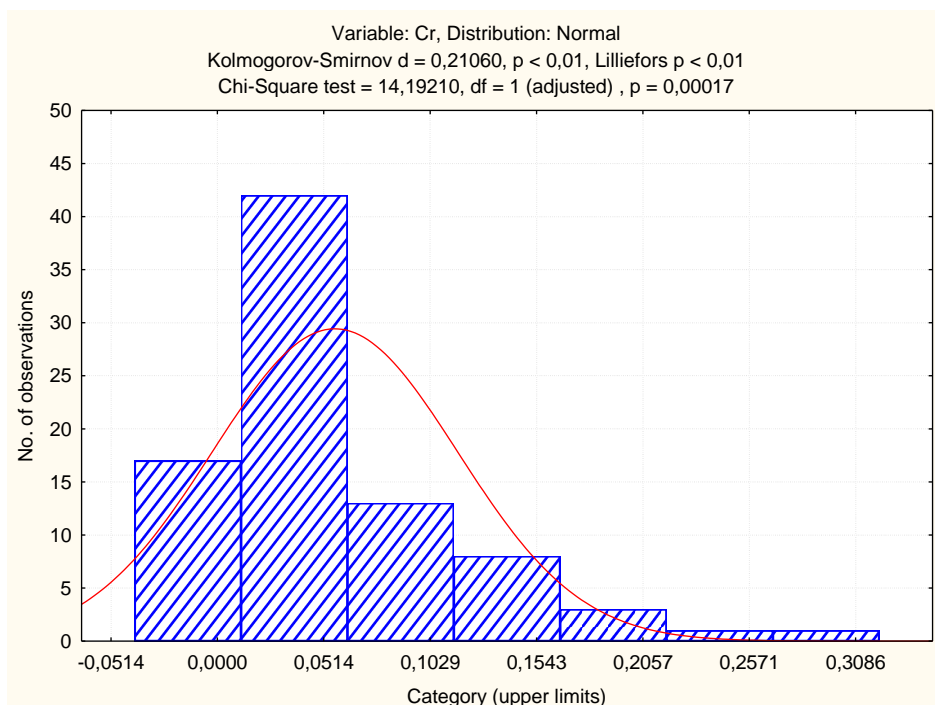


Figura C.29 - Histograma para os dados do elemento 52Pb

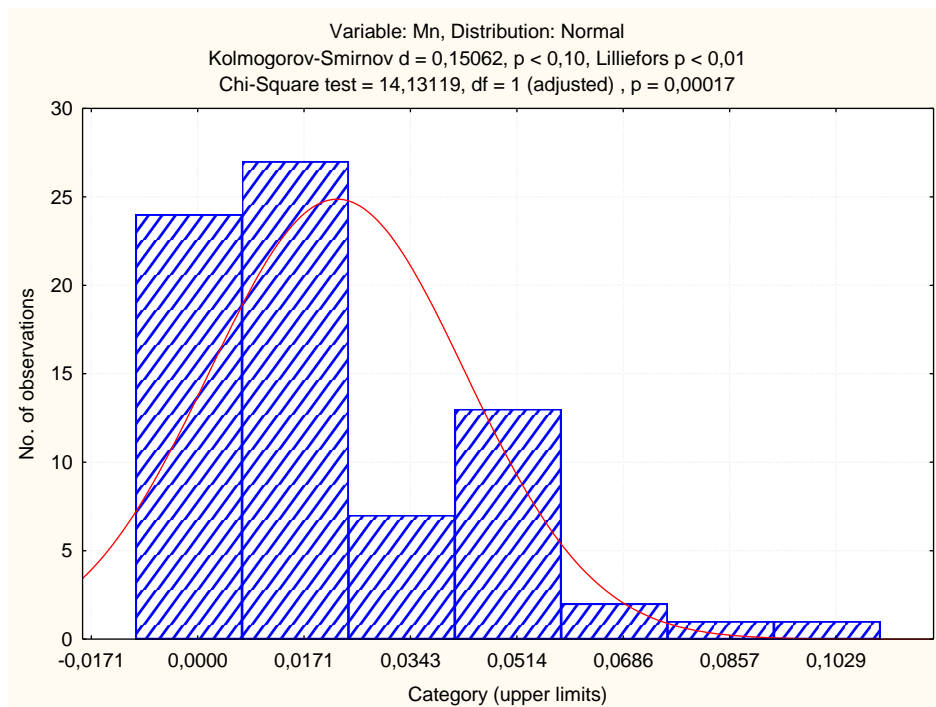


Figura C.30 - Histograma para os dados do elemento Mn

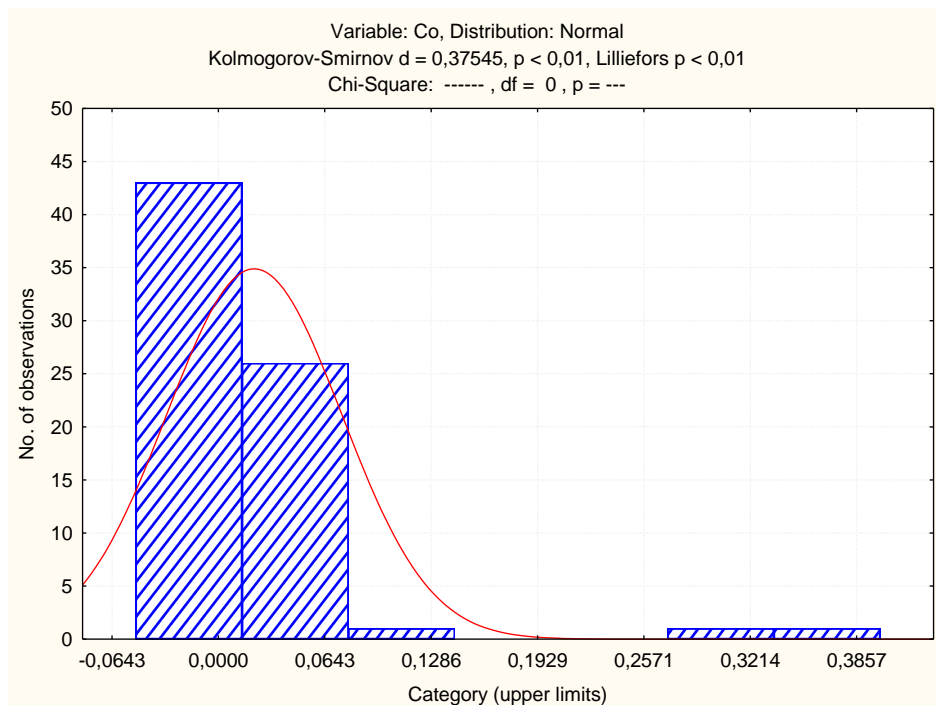


Figura C.31 - Histograma para os dados do elemento Co

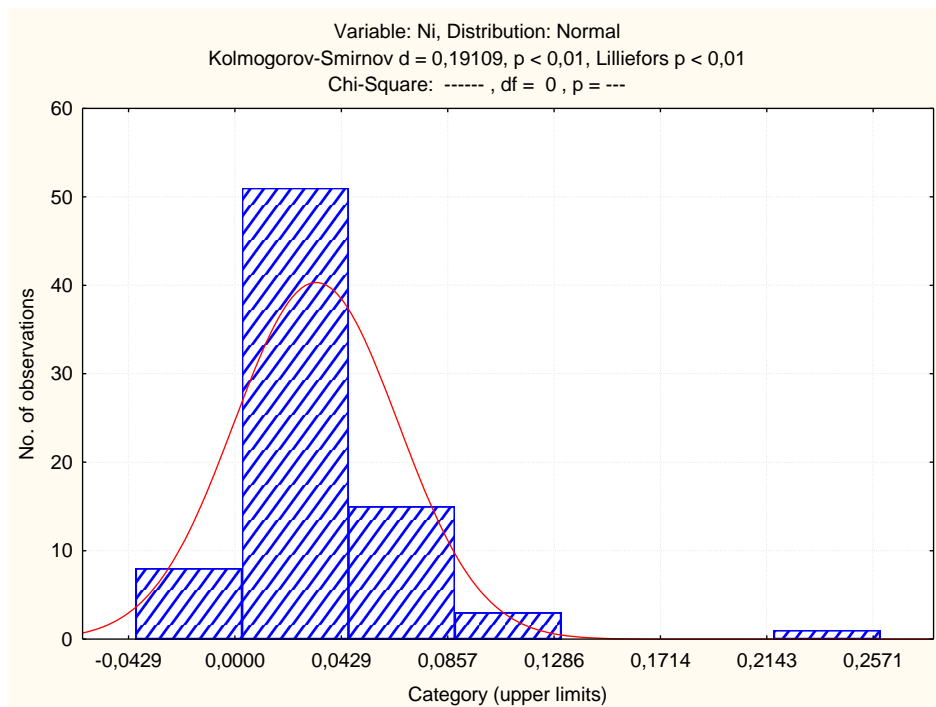


Figura C.32 - Histograma para os dados do elemento Ni

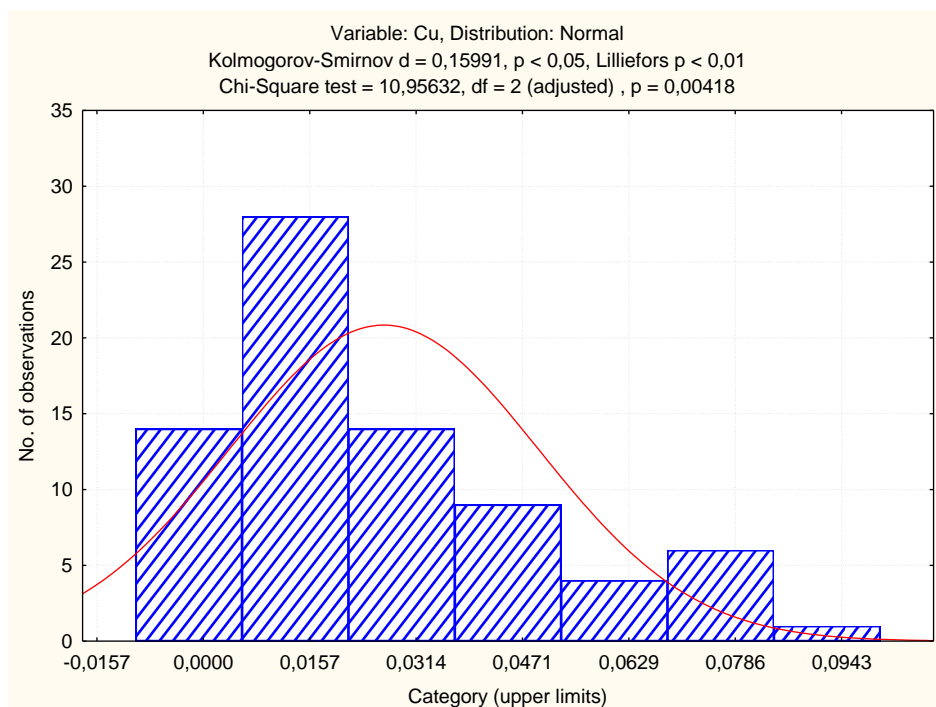


Figura C.33 - Histograma para os dados do elemento Cu

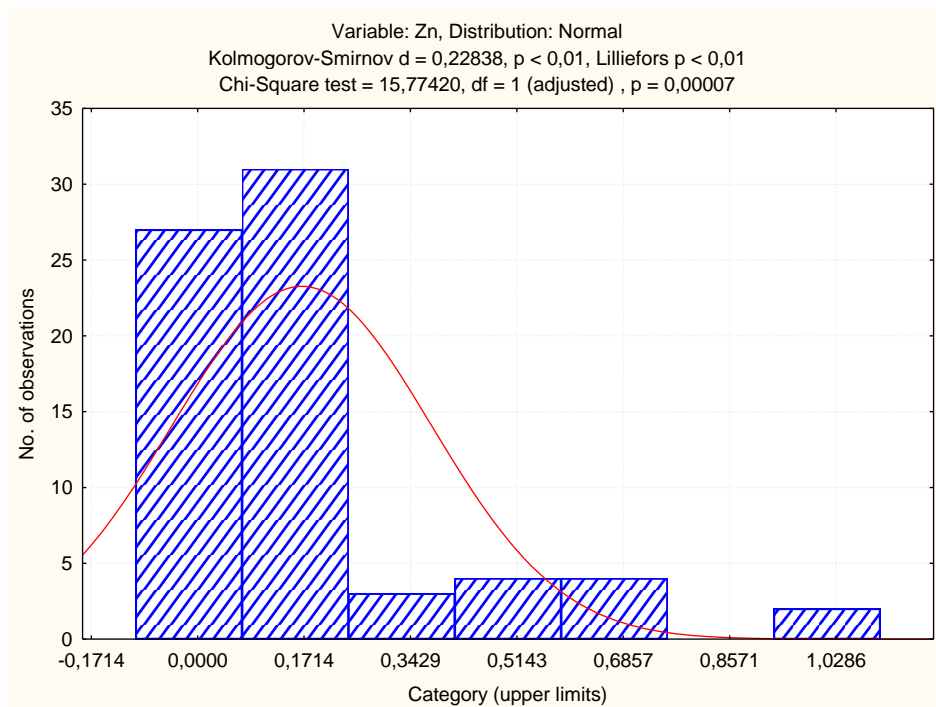


Figura C.34 - Histograma para os dados do elemento Zn

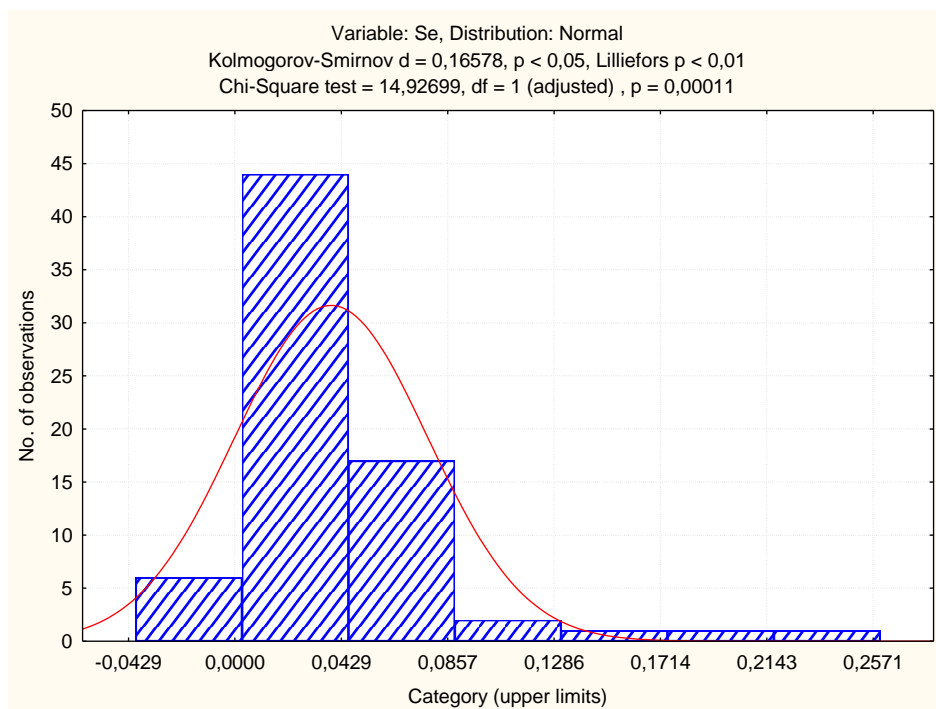


Figura C.35 - Histograma para os dados do elemento Se

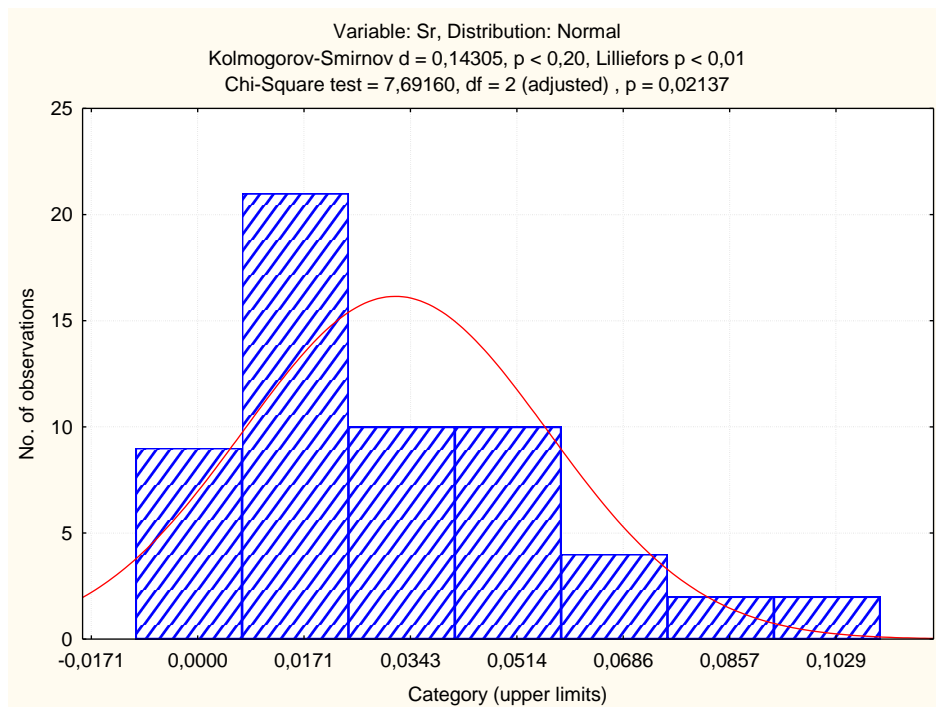


Figura C.36 - Histograma para os dados do elemento Sr

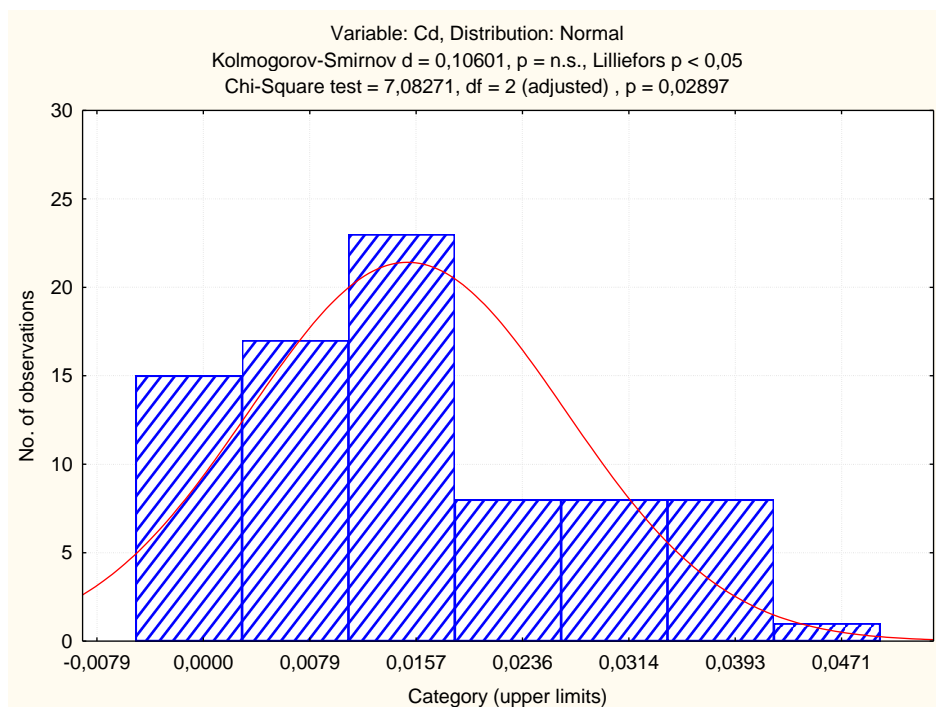


Figura C.37 - Histograma para os dados do elemento 111Cd

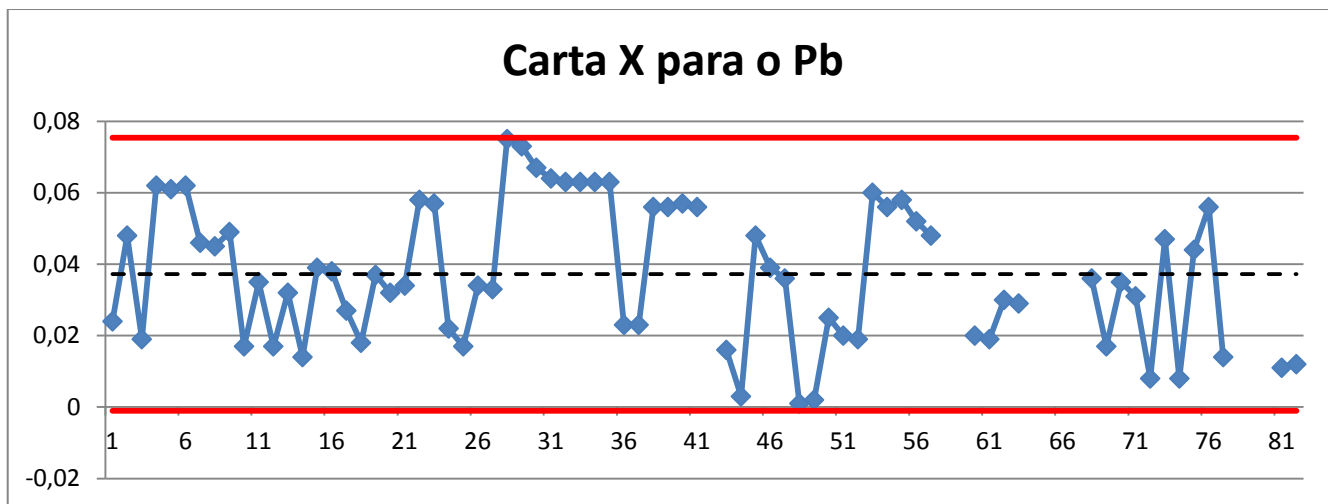


Figura C.38 - Carta das observações individuais X para os dados do Pb

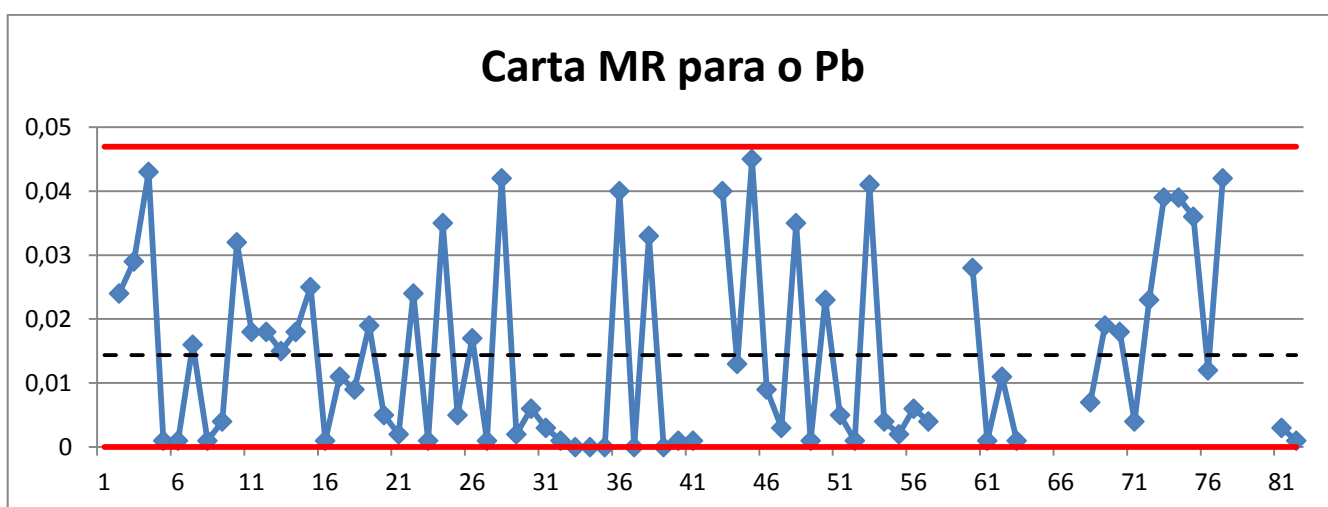


Figura C.39 - Carta das amplitudes móveis MR para os dados do Pb

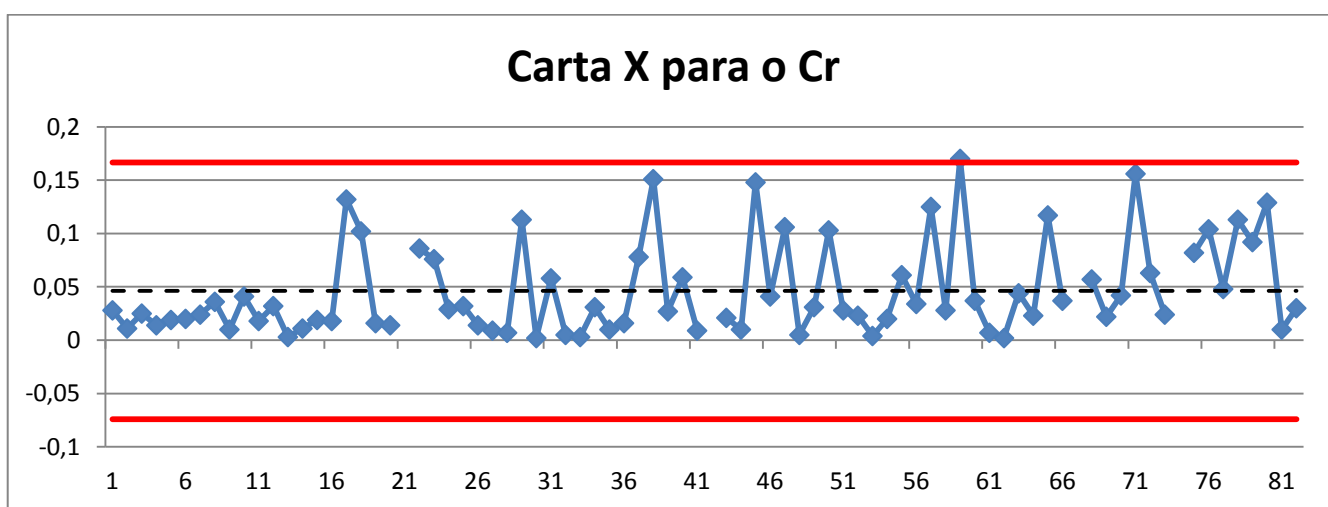


Figura C.40 - Carta das observações individuais X para os dados do Cr

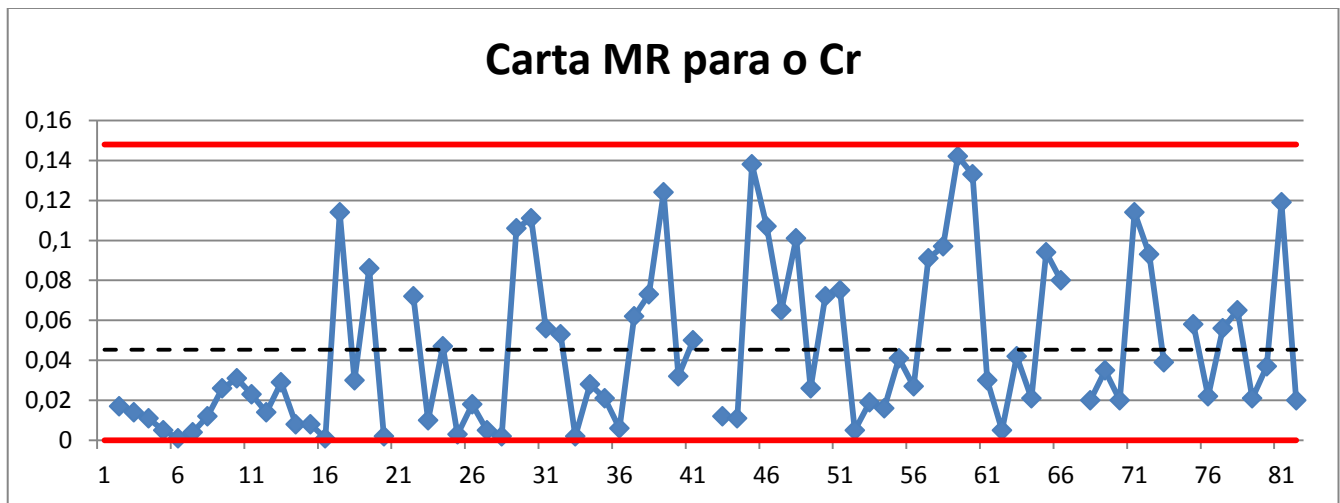


Figura C.41 - Carta das amplitudes móveis MR para os dados do Cr

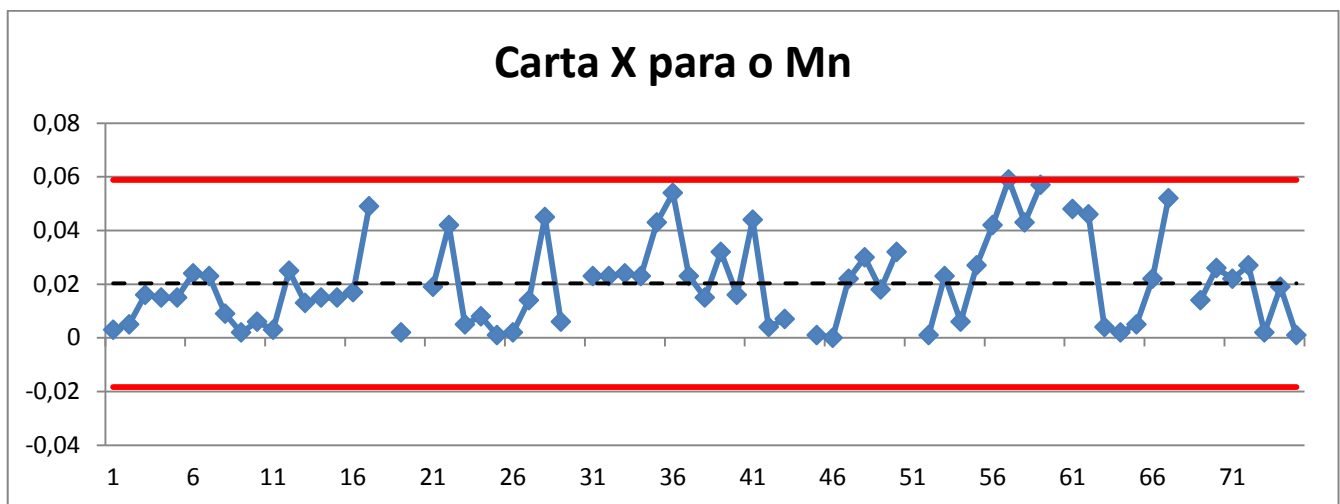


Figura C.42 - Carta das observações individuais X para os dados do Mn

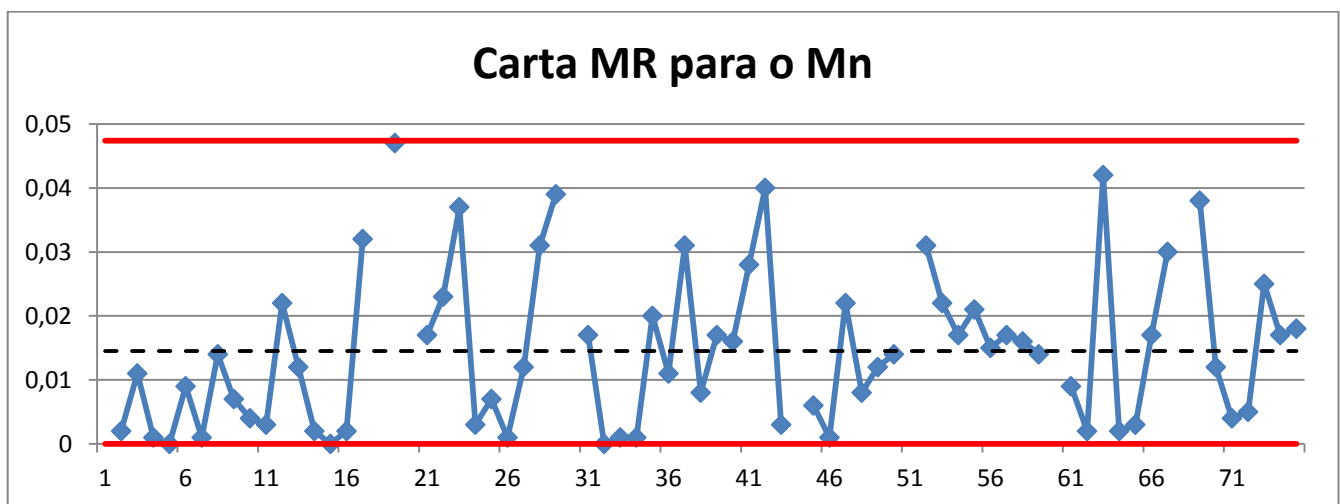


Figura C.43 - Carta das amplitudes móveis MR para os dados do Mn

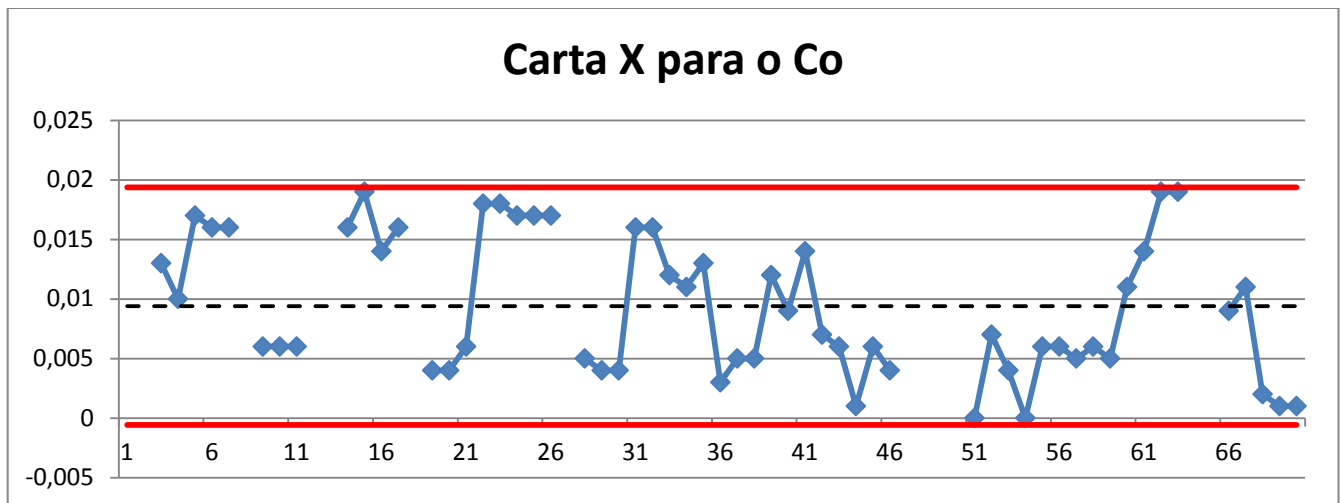


Figura C.44 - Carta das observações individuais X para os dados do Co

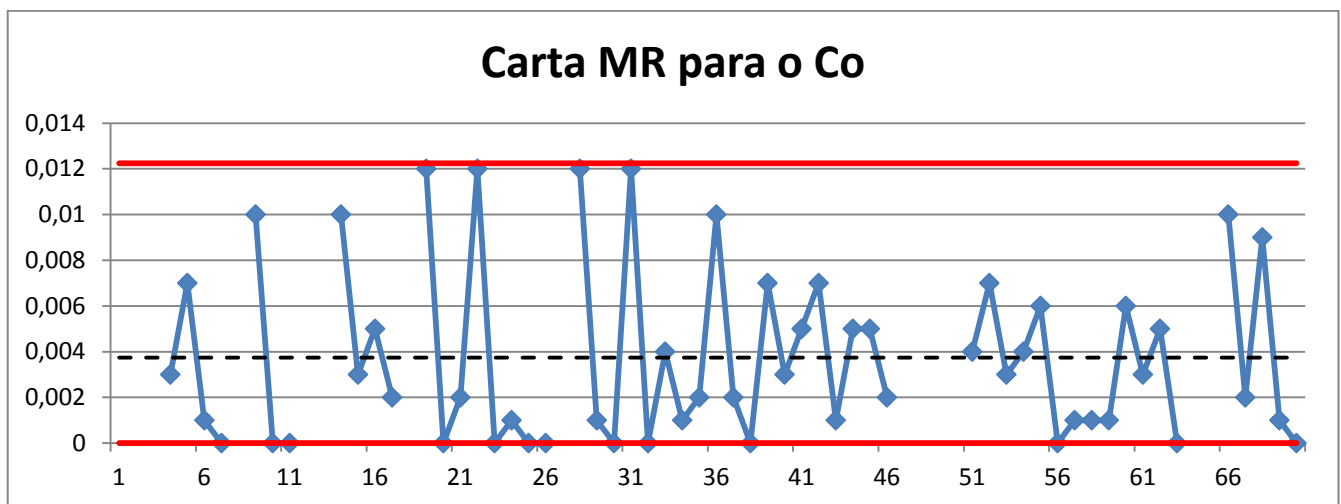


Figura C.45 - Carta das amplitudes móveis MR para os dados do Co

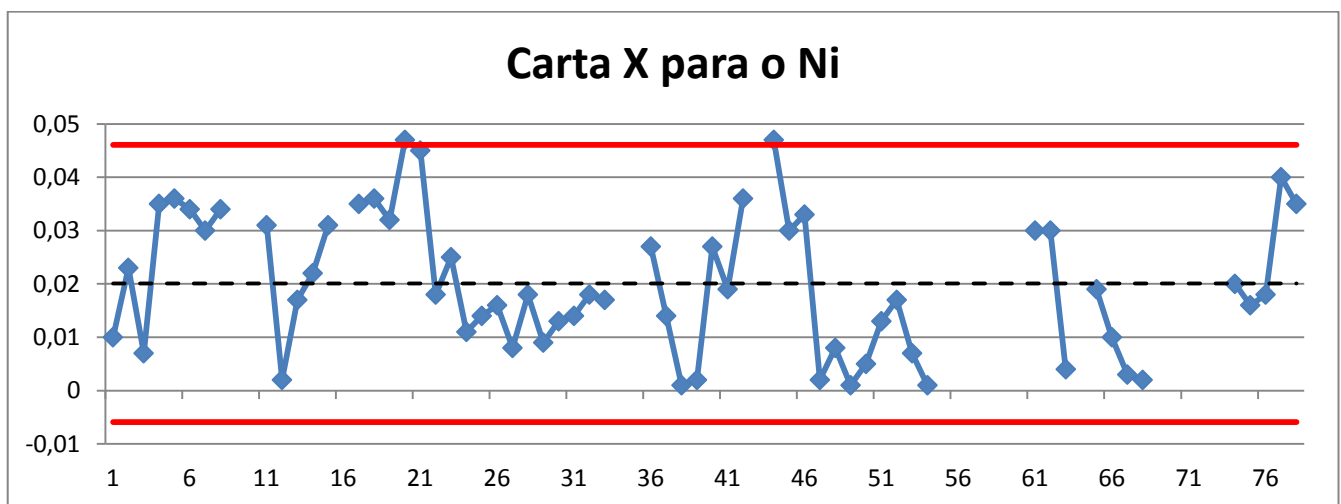


Figura C.46 - Carta das observações individuais X para os dados do Ni

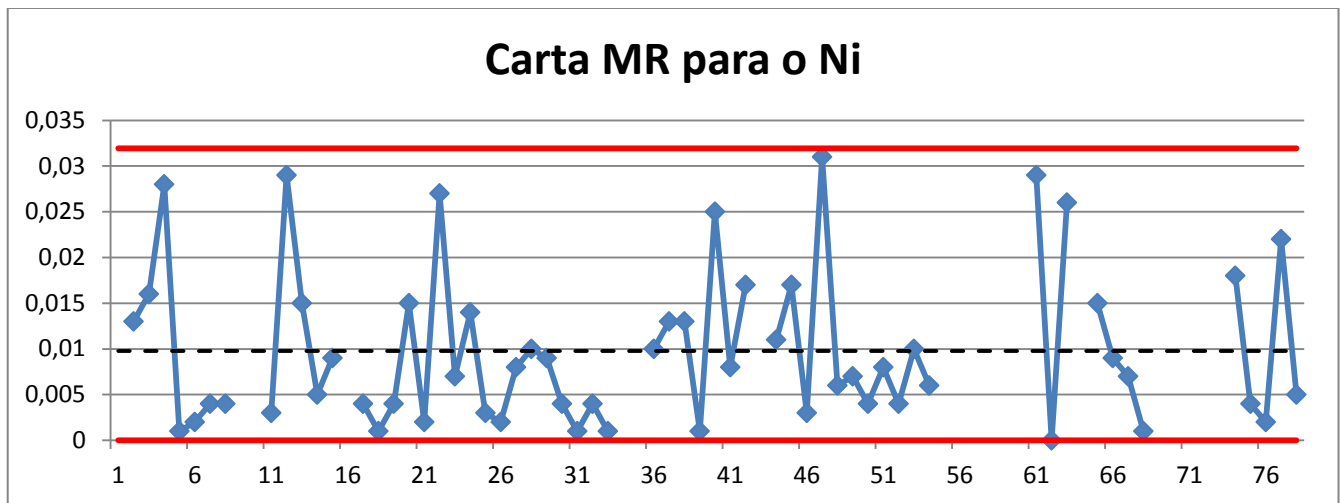


Figura C.47 - Carta das amplitudes móveis MR para os dados do Ni

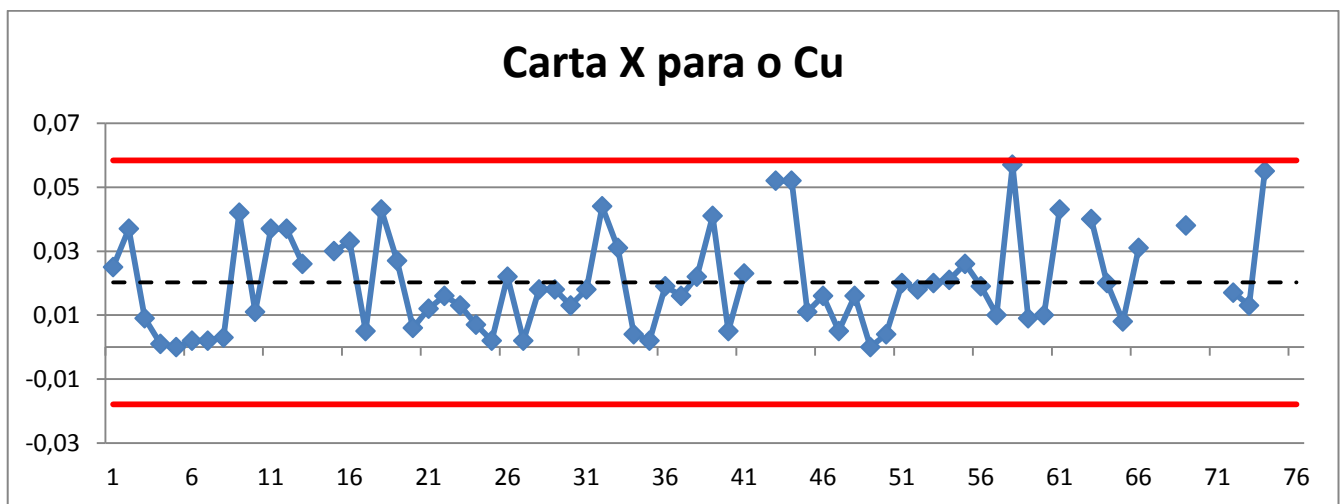


Figura C.48 - Carta das observações individuais X para os dados do Cu

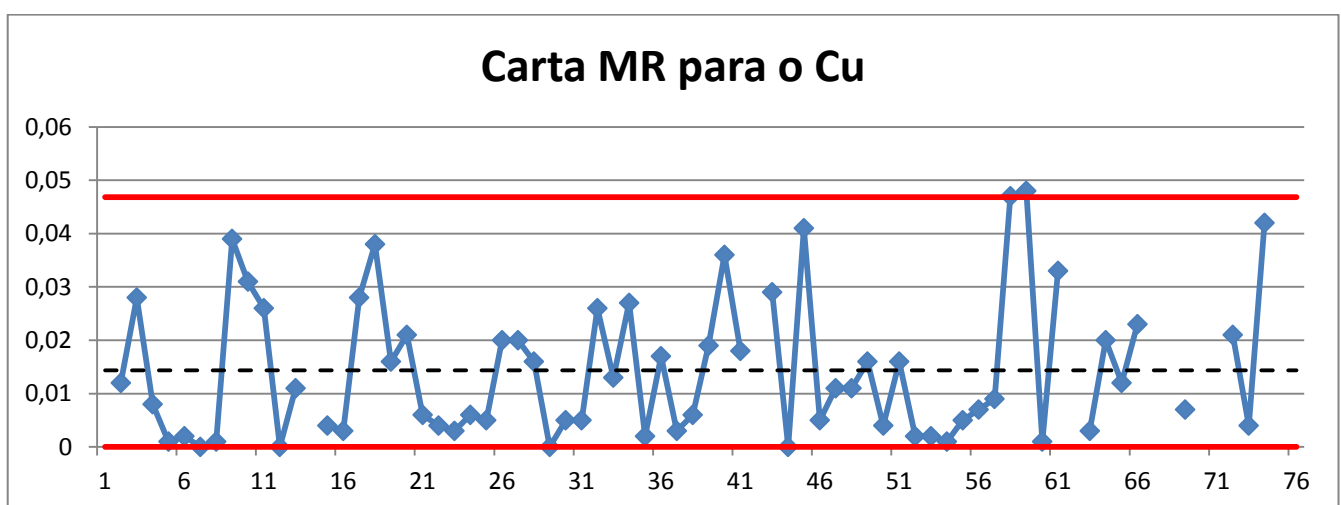


Figura C.49 - Carta das amplitudes móveis MR para os dados do Cu

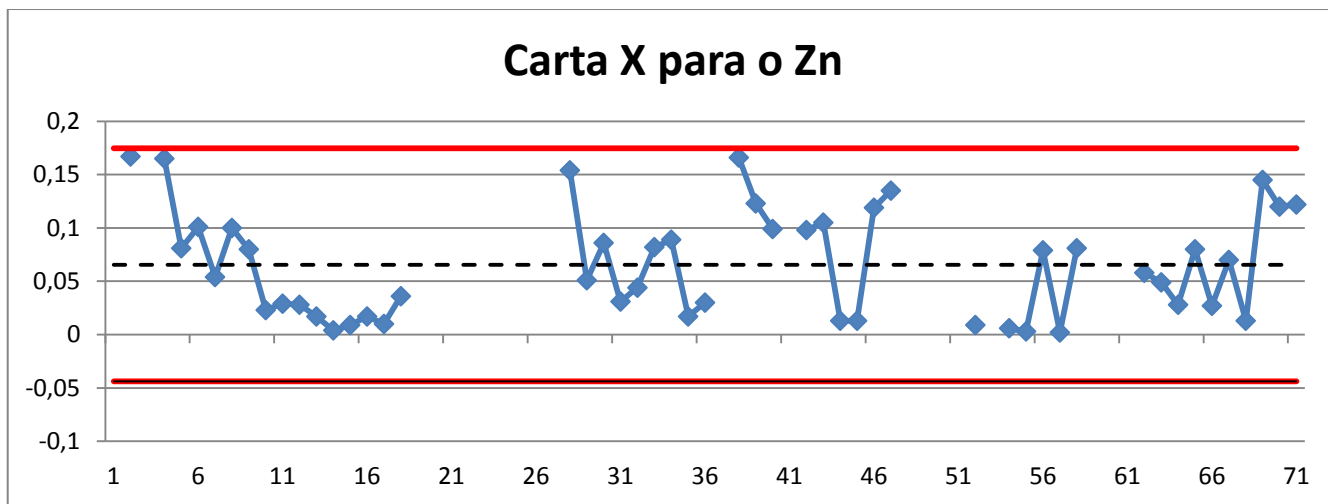


Figura C.50 - Carta das observações individuais X para os dados do Zn

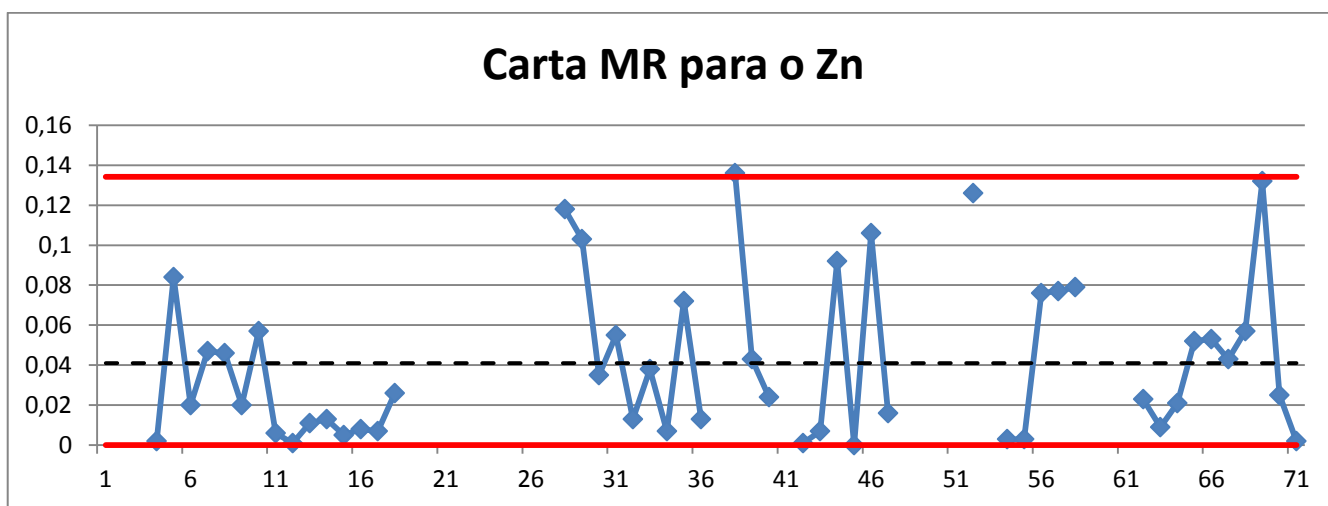


Figura C.51 - Carta das amplitudes móveis MR para os dados do Zn



Figura C.52 - Carta das observações individuais X para os dados do Se

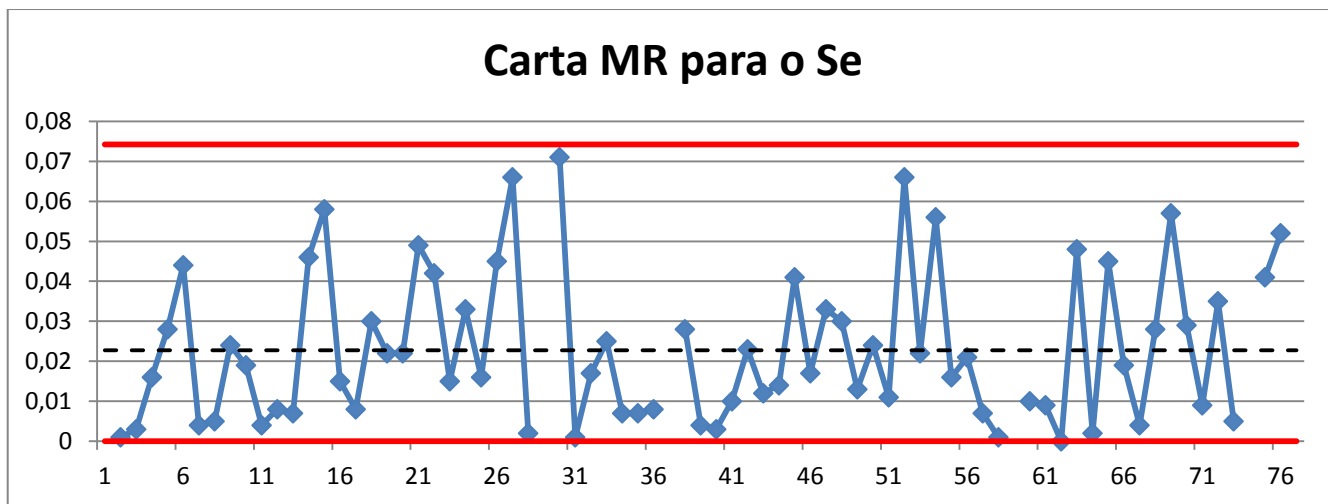


Figura C.53 - Carta das amplitudes móveis MR para os dados do Se

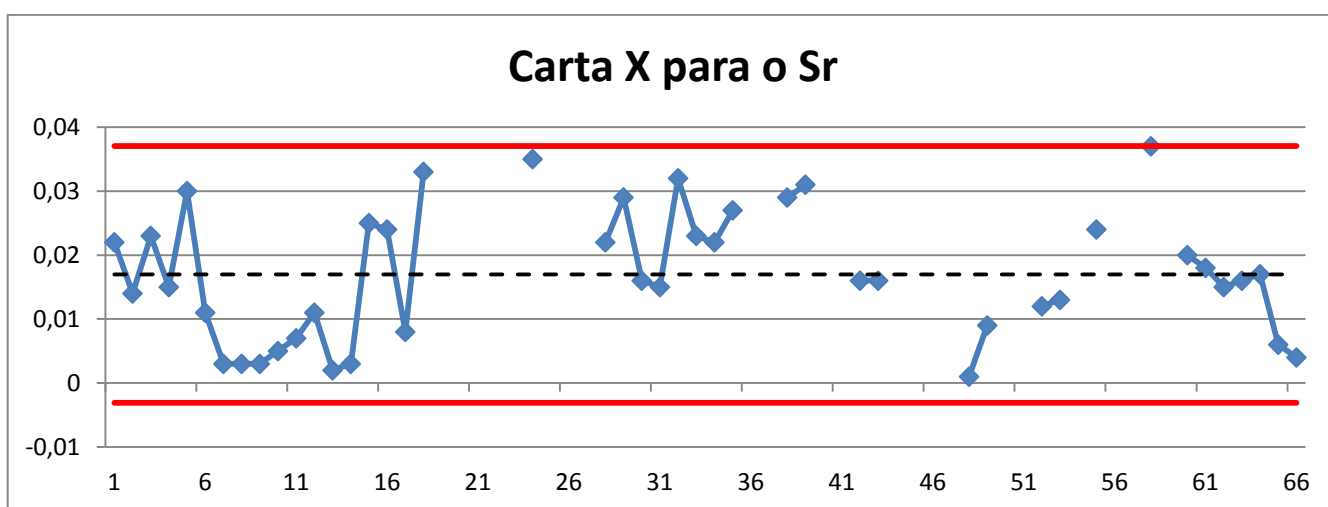


Figura C.54 - Carta das observações individuais X para os dados do Sr

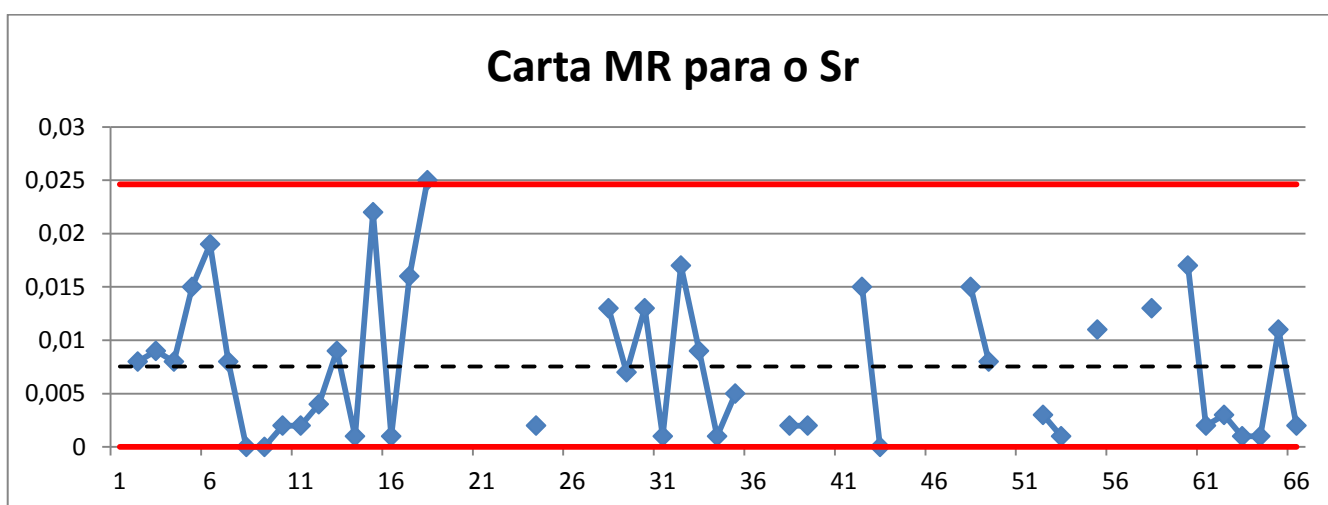


Figura C.55 - Carta das amplitudes móveis MR para os dados do Sr

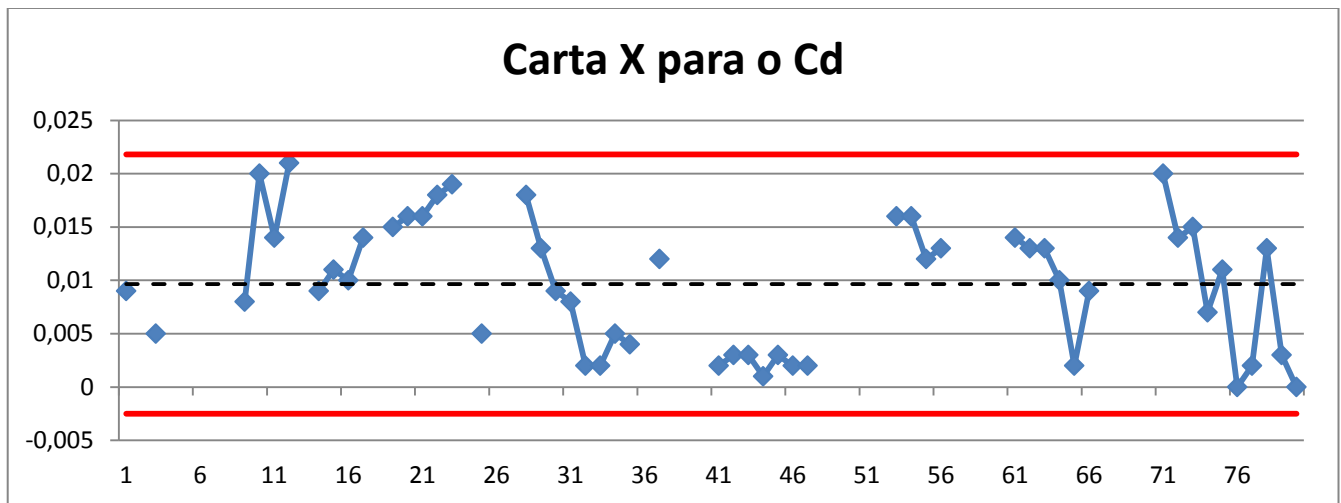


Figura C.56 - Carta das observações individuais X para os dados do Cd

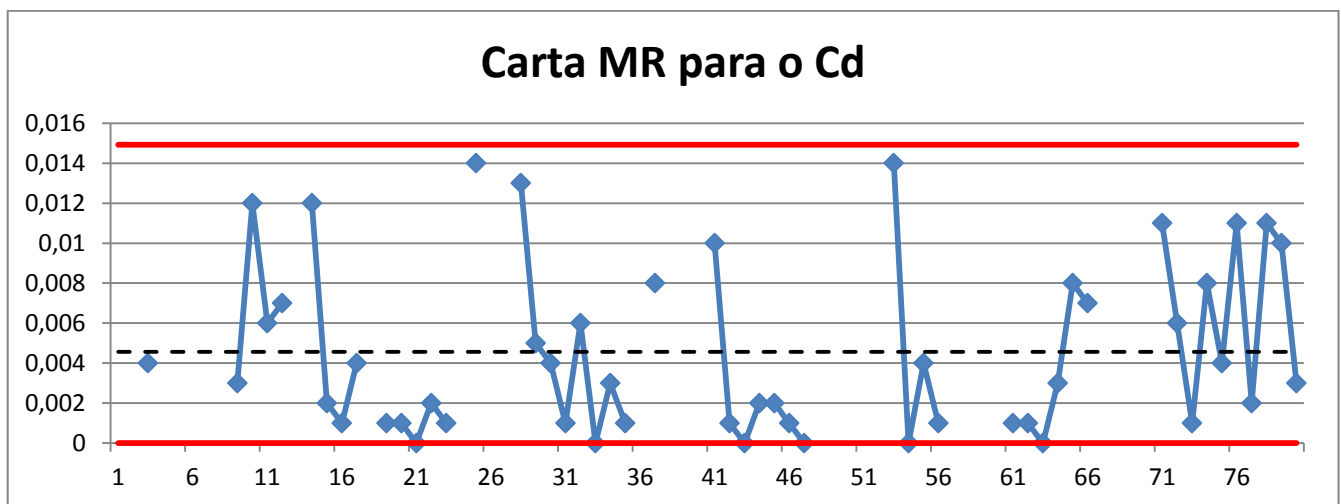


Figura C.57 - Carta das amplitudes móveis MR para os dados do Cd

Anexo D – Dados do estudo para implementação de cartas de controlo adequadas

Tabela D.1 - Dados amostrais após análise de extremos/outliers

Obs.	M_As	As	M_Pb	Pb	M_Cr	Cr	M_Mn	Mn	M_Co	Co	M_Ni	Ni	M_Cu	Cu	M_Zn	Zn	M_Se	Se	M_Sr	Sr	M_Cd	Cd
1	Ar	0,005	Ar	0,024	Ar	0,028	Ar	0,003	Q	0,029	Ar	0,010	Ar	0,025	Q	0,952	Q	0,037	Q	0,022	Ar	0,009
2	Ar	0,030	Ar	0,048	Ar	0,011	Ar	0,005	Q	0,029	Ar	0,023	Ar	0,037	Q	0,167	Q	0,038	Q	0,014	Ar	0,032
3	Ar	0,009	Ar	0,019	Ar	0,025	Ar	0,016	Q	0,013	Ar	0,007	Ar	0,009	Q	0,951	Q	0,041	Q	0,023	Ar	0,005
4	Ar	0,002	Ar	0,062	Ar	0,014	Ar	0,015	Q	0,01	Ar	0,035	Ar	0,001	PM	0,165	Q	0,025	Q	0,015	Ar	0,038
5	Ar	0,011	Ar	0,061	Ar	0,019	Ar	0,015	PM	0,017	Ar	0,036	Ar	0,000	PM	0,081	PM	0,053	PM	0,030	Ar	0,037
6	Ar	0,003	Ar	0,062	Ar	0,02	Ar	0,024	PM	0,016	Ar	0,034	Ar	0,002	QA	0,101	PM	0,009	PM	0,011	Ar	0,038
7	Ar	0,006	Ar	0,046	Ar	0,024	Ar	0,023	QA	0,016	Ar	0,030	Ar	0,002	QA	0,054	QA	0,013	QA	0,003	Ar	0,035
8	Ar	0,018	Ar	0,045	Ar	0,036	Q	0,009	QA	0,087	Ar	0,034	Ar	0,003	QA	0,100	QA	0,008	QA	0,003	Ar	0,035
9	Q	0,036	Q	0,049	Q	0,010	Q	0,002	QA	0,006	Q	0,091	PM	0,042	QA	0,08	QA	0,032	QA	0,003	Q	0,008
10	Q	0,013	Q	0,017	Q	0,041	Q	0,006	QA	0,006	Q	0,092	PM	0,011	T	0,023	QA	0,051	QA	0,005	Q	0,020
11	Q	0,041	Q	0,035	Q	0,018	Q	0,003	T	0,006	PM	0,031	QA	0,037	T	0,029	T	0,047	T	0,007	Q	0,014
12	Q	0,008	Q	0,017	Q	0,032	PM	0,025	T	0,032	PM	0,002	QA	0,037	T	0,028	T	0,039	T	0,011	Q	0,021
13	PM	0,018	PM	0,032	PM	0,003	PM	0,013	T	0,033	QA	0,017	QA	0,026	T	0,017	T	0,032	T	0,002	PM	0,024
14	PM	0,004	PM	0,014	PM	0,011	QA	0,015	T	0,016	QA	0,022	QA	0,09	T	0,004	T	0,078	T	0,003	PM	0,009
15	QA	0,022	QA	0,039	QA	0,019	QA	0,015	T	0,019	QA	0,031	T	0,03	T	0,009	T	0,020	T	0,025	QA	0,011
16	QA	0,005	QA	0,038	QA	0,018	QA	0,017	T	0,014	QA	0,112	T	0,033	T	0,017	T	0,035	T	0,024	QA	0,010
17	QA	0,010	QA	0,027	QA	0,132	QA	0,049	T	0,016	T	0,035	T	0,005	T	0,010	T	0,043	T	0,008	QA	0,014
18	QA	0,037	QA	0,018	QA	0,102	T	0,000	T	0,020	T	0,036	T	0,043	T	0,036	T	0,013	T	0,033	QA	0,045
19	T	0,025	T	0,037	T	0,016	T	0,002	T	0,004	T	0,032	T	0,027	T	0,172	T	0,035	CE	0,049	T	0,015
20	T	0,045	T	0,032	T	0,014	T	0,094	T	0,004	T	0,047	T	0,006	T	0,186	T	0,013	CE	0,049	T	0,016
21	T	0,033	T	0,034	T	0,273	T	0,019	T	0,006	T	0,045	T	0,012	T	0,230	T	0,062	CE	0,066	T	0,016
22	T	0,008	T	0,058	T	0,086	T	0,042	T	0,018	T	0,018	T	0,016	T	0,192	T	0,02	CE	0,053	T	0,018
23	T	0,009	T	0,057	T	0,076	T	0,005	T	0,018	T	0,025	T	0,013	CE	0,617	T	0,005	Mi	0,049	T	0,019
24	T	0,016	T	0,022	T	0,029	T	0,008	CE	0,017	T	0,011	T	0,007	CE	0,614	CE	0,038	Mi	0,035	T	0,002

25	T	0,003	T	0,017	T	0,032	T	0,001	CE	0,017	T	0,014	T	0,002	CE	0,601	CE	0,022	Mi	0,085	T	0,005
26	T	0,007	T	0,034	T	0,014	T	0,002	CE	0,017	T	0,016	T	0,022	CE	0,615	CE	0,067	Mi	0,075	T	0,001
27	T	0,006	T	0,033	T	0,009	T	0,014	CE	0,004	T	0,008	T	0,002	Mi	0,19	CE	0,001	Mi	0,078	T	0,000
28	CE	0,031	T	0,075	T	0,007	T	0,045	Mi	0,005	T	0,018	CE	0,018	Mi	0,154	RC	0,003	RCo	0,022	T	0,018
29	CE	0,027	T	0,073	T	0,113	T	0,006	Mi	0,004	T	0,009	CE	0,018	Mi	0,051	RC	0,113	RCo	0,029	T	0,013
30	CE	0,049	T	0,067	T	0,002	T	0,073	Mi	0,004	CE	0,013	CE	0,013	Mi	0,086	RC	0,074	RCo	0,016	T	0,009
31	CE	0,037	T	0,064	T	0,058	CE	0,023	Mi	0,016	CE	0,014	CE	0,018	Mi	0,031	RC	0,073	RCo	0,015	T	0,008
32	AT	0,018	CE	0,063	CE	0,005	CE	0,023	Mi	0,016	CE	0,018	Mi	0,044	RCo	0,044	RC	0,056	RCo	0,032	CE	0,002
33	AT	0,019	CE	0,063	CE	0,003	CE	0,024	RCo	0,012	CE	0,017	Mi	0,031	RCo	0,082	Mi	0,031	RCo	0,023	CE	0,002
34	RC	0,027	CE	0,063	CE	0,031	CE	0,023	RCo	0,011	Mi	0,073	Mi	0,004	RCo	0,089	Mi	0,038	RCo	0,022	CE	0,005
35	RC	0,030	CE	0,063	CE	0,010	Mi	0,043	RCo	0,013	Mi	0,062	Mi	0,002	RCo	0,017	Mi	0,045	RCo	0,027	CE	0,004
36	RC	0,020	AT	0,023	RC	0,016	Mi	0,054	RCo	0,003	Mi	0,027	Mi	0,019	RCo	0,030	Mi	0,037	Me	0,056	Mi	0,026
37	RC	0,018	AT	0,023	RC	0,078	Mi	0,023	RCo	0,005	Mi	0,014	RCo	0,016	RCo	0,179	Mi	0,188	Me	0,054	Mi	0,012
38	RC	0,038	RC	0,056	RC	0,151	Mi	0,015	RCo	0,005	Mi	0,001	RCo	0,022	RCo	0,166	RCo	0,009	Me	0,029	Mi	0,036
39	Mi	0,006	RC	0,056	RC	0,027	Mi	0,032	RCo	0,012	RCo	0,002	RCo	0,041	RCo	0,123	RCo	0,013	Me	0,031	Mi	0,036
40	Mi	0,020	RC	0,057	RC	0,059	RCo	0,016	RCo	0,009	RCo	0,027	RCo	0,005	Me	0,099	RCo	0,016	Me	0,000	Mi	0,035
41	Mi	0,003	RC	0,056	Mi	0,009	RCo	0,044	Me	0,014	RCo	0,019	RCo	0,023	Me	0,281	RCo	0,026	Me	0,000	RCo	0,002
42	Mi	0,003	RC	0,157	Mi	0,213	RCo	0,004	Me	0,007	RCo	0,036	RCo	0,063	Me	0,098	RCo	0,049	Me	0,016	RCo	0,003
43	Mi	0,003	Mi	0,016	Mi	0,021	RCo	0,007	Me	0,006	RCo	0,079	RCo	0,052	Me	0,105	RCo	0,061	Me	0,016	RCo	0,003
44	RCo	0,036	Mi	0,003	Mi	0,010	RCo	0,079	Me	0,001	RCo	0,047	RCo	0,052	Me	0,013	RCo	0,047	RCa	0,056	RCo	0,001
45	RCo	0,036	Mi	0,048	Mi	0,148	RCo	0,001	Me	0,006	RCo	0,030	Me	0,011	Me	0,013	RCo	0,006	RCa	0,060	RCo	0,003
46	RCo	0,024	Mi	0,039	RCo	0,041	RCo	0,000	Me	0,004	RCo	0,036	Me	0,016	Me	0,119	Me	0,023	RCa	0,057	RCo	0,002
47	RCo	0,003	Mi	0,036	RCo	0,106	RCo	0,022	Me	0,029	Me	0,002	Me	0,005	Me	0,135	Me	0,056	RCa	0,060	RCo	0,002
48	RCo	0,011	RCo	0,001	RCo	0,005	Me	0,030	Me	0,022	Me	0,008	Me	0,016	RCa	0,421	Me	0,026	ABC	0,001	RCo	0,000
49	RCo	0,027	RCo	0,002	RCo	0,031	Me	0,018	RCa	0,02	Me	0,001	Me	0,000	RCa	0,420	Me	0,039	ABC	0,009	Me	0,018
50	RCo	0,017	RCo	0,025	RCo	0,103	Me	0,032	RCa	0,02	Me	0,005	Me	0,004	RCa	0,481	Me	0,015	ABC	0,095	Me	0,018
51	RCo	0,018	RCo	0,02	RCo	0,028	Me	0,056	RCa	0,000	Me	0,013	Me	0,020	RCa	0,480	Me	0,026	ABC	0,093	Me	0,026
52	Me	0,028	RCo	0,019	RCo	0,023	Me	0,001	RCa	0,007	Me	0,017	Me	0,018	ABC	0,009	Me	0,092	AH	0,012	Me	0,028
53	Me	0,009	RCo	0,060	RCo	0,004	Me	0,023	ABC	0,004	Me	0,007	RCa	0,020	ABC	0,277	Me	0,070	AH	0,013	Me	0,016
54	Me	0,086	RCo	0,056	Me	0,020	Me	0,006	ABC	0,000	Me	0,001	RCa	0,021	ABC	0,006	RCa	0,014	AI	0,045	Me	0,016
55	Me	0,062	RCo	0,058	Me	0,061	Me	0,027	ABC	0,006	RCa	0,076	RCa	0,026	ABC	0,003	RCa	0,030	AI	0,024	Me	0,012
56	Me	0,036	Me	0,052	Me	0,034	RCa	0,042	ABC	0,006	RCa	0,069	RCa	0,019	AH	0,079	RCa	0,009	AI	0,054	Me	0,013

57	Me	0,002	Me	0,048	Me	0,125	RCa	0,059	AH	0,005	RCa	0,077	ABC	0,010	AH	0,002	RCa	0,002	Bc	0,041	RCa	0,028
58	Me	0,025	Me	0,078	Me	0,028	RCa	0,043	AH	0,006	RCa	0,065	ABC	0,057	AH	0,081	ABC	0,001	Bc	0,037	RCa	0,030
59	Me	0,039	Me	0,074	Me	0,170	RCa	0,057	AH	0,005	ABC	0,001	ABC	0,009	Al	0,230	ABC	0,099	Bc	0,040	RCa	0,027
60	RCa	0,070	Me	0,02	Me	0,037	ABC	0,000	Al	0,011	ABC	0,055	ABC	0,010	Al	0,235	ABC	0,011	Bc	0,020	RCa	0,028
61	RCa	0,096	Me	0,019	Me	0,007	ABC	0,048	Al	0,014	ABC	0,030	AH	0,043	Al	0,318	ABC	0,002	Bc	0,018	ABC	0,014
62	RCa	0,020	Me	0,03	RCa	0,002	ABC	0,046	Al	0,019	ABC	0,030	AH	0,078	Bc	0,058	AH	0,002	S	0,015	ABC	0,013
63	RCa	0,000	Me	0,029	RCa	0,044	AH	0,004	Bc	0,019	AH	0,004	AH	0,04	Bc	0,049	AH	0,050	S	0,016	ABC	0,013
64	ABC	0,012	RCa	0,107	RCa	0,023	AH	0,002	Bc	0,027	AH	0,225	Al	0,020	Bc	0,028	AH	0,052	S	0,017	ABC	0,010
65	ABC	0,019	RCa	0,107	RCa	0,117	AH	0,005	Bc	0,026	AH	0,019	Al	0,008	Bc	0,080	Al	0,007	S	0,006	AH	0,002
66	ABC	0,028	RCa	0,104	ABC	0,037	Al	0,022	Bc	0,009	Al	0,010	Al	0,031	Bc	0,027	Al	0,026	S	0,004	AH	0,009
67	AH	0,003	RCa	0,104	ABC	0,183	Al	0,052	Bc	0,011	Al	0,003	Bc	0,073	S	0,070	Al	0,030			AH	0,001
68	AH	0,033	ABC	0,036	ABC	0,057	Bc	0,003	S	0,002	Al	0,002	Bc	0,079	S	0,013	Bc	0,002			Al	0,027
69	AH	0,004	ABC	0,017	ABC	0,022	Bc	0,014	S	0,001	Bc	0,048	Bc	0,038	S	0,145	Bc	0,059			Al	0,026
70	Al	0,022	ABC	0,035	AH	0,042	Bc	0,026	S	0,001	Bc	0,057	Bc	0,065	S	0,120	Bc	0,030			Al	0,027
71	Al	0,009	ABC	0,031	AH	0,156	Bc	0,022			Bc	0,046	Bc	0,070	S	0,122	Bc	0,021			Bc	0,020
72	Al	0,011	AH	0,008	AH	0,063	Bc	0,027			Bc	0,053	S	0,017			Bc	0,056			Bc	0,014
73	Bc	0,020	AH	0,047	Al	0,024	S	0,002			Bc	0,062	S	0,013			S	0,051			Bc	0,015
74	Bc	0,031	AH	0,008	Al	0,268	S	0,019			S	0,02	S	0,055			S	0,229			Bc	0,007
75	Bc	0,025	Al	0,044	Al	0,082	S	0,001			S	0,016	S	0,077			S	0,010			Bc	0,011
76	Bc	0,012	Al	0,056	Bc	0,104					S	0,018	S	0,077			S	0,062			S	0,000
77	Bc	0,040	Al	0,014	Bc	0,048					S	0,040					S	0,147			S	0,002
78	S	0,010	Bc	0,160	Bc	0,113					S	0,035									S	0,013
79	S	0,022	Bc	0,153	Bc	0,092															S	0,003
80	S	0,031	Bc	0,154	Bc	0,129															S	0,000
81	S	0,007	Bc	0,011	S	0,010																
82	S	0,035	Bc	0,012	S	0,030																
83			S	0,006	S	0,052																
84			S	0,014	S	0,114																
85			S	0,023	S	0,123																
86			S	0,022																		
87			S	0,021																		

Tabela D.2 - Tabela da Anova oneway de matrizes para o elemento Pb

Fonte de variação	SS	Graus de liberdade	MS	F ₀	p
Intercepção	0,135	1	0,135	178,888	0,000
Matrizes	0,048	16	0,003	4,024	0,000
Erro	0,053	70	0,001		
Total	0,236	87	0,138		

Tabela D.3 - Tabela da Anova oneway de matrizes para o elemento Cr

Fonte de variação	SS	Graus de liberdade	MS	F ₀	p
Intercepção	0,239	1	0,239	69,682	0,000
Matrizes	0,059	15	0,004	1,143	0,337
Erro	0,236	69	0,003		
Total	0,534	85	0,246		

Tabela D.4 - Tabela da Anova oneway de matrizes para o elemento Mn

Fonte de variação	SS	Graus de liberdade	MS	F ₀	p
Intercepção	0,029	1	0,029	74,688	0,000
Matrizes	0,008	14	0,001	1,445	0,161
Erro	0,024	60	0,000		
Total	0,061	75	0,030		

Tabela D.5 - Tabela da Anova oneway de matrizes para o elemento Co

Fonte de variação	SS	Graus de liberdade	MS	F ₀	p
Intercepção	0,011	1	0,011	103,121	0,000
Matrizes	0,005	13	0,000	3,463	0,001
Erro	0,006	56	0,000		
Total	0,021	70	0,011		

Tabela D.6 - Tabela da Anova oneway de matrizes para o elemento Ni

Fonte de variação	SS	Graus de liberdade	MS	F ₀	p
Intercepção	0,085	1	0,085	107,741	0,000
Matrizes	0,034	14	0,002	3,094	0,001
Erro	0,050	63	0,001		
Total	0,170	78	0,089		

Tabela D.7 - Tabela da Anova oneway de matrizes para o elemento Cu

Fonte de variação	SS	Graus de liberdade	MS	F ₀	p
Intercepção	0,053	1	0,053	173,832	0,000
Matrizes	0,020	13	0,002	5,164	0,000
Erro	0,019	62	0,000		
Total	0,092	76	0,055		

Tabela D.8 - Tabela da Anova oneway de matrizes para o elemento Zn

Fonte de variação	SS	Graus de liberdade	MS	F ₀	p
Intercepção	2,395	1	2,395	201,424	0,000
Matrizes	2,370	13	0,182	15,333	0,000
Erro	0,678	57	0,012		
Total	5,443	71	2,589		

Tabela D.9 - Tabela da Anova oneway de matrizes para o elemento Se

Fonte de variação	SS	Graus de liberdade	MS	F ₀	p
Intercepção	0,099	1	0,099	72,649	0,000
Matrizes	0,032	14	0,002	1,685	0,082
Erro	0,085	62	0,001		
Total	0,216	77	0,103		

Tabela D.10 - Tabela da Anova oneway de matrizes para o elemento Sr

Fonte de variação	SS	Graus de liberdade	MS	F₀	p
Intercepção	0,051	1	0,051	169,091	0,000
Matrizes	0,022	13	0,002	5,495	0,000
Erro	0,016	52	0,000		
Total	0,089	66	0,053		

Tabela D.11 - Tabela da Anova oneway de matrizes para o elemento Cd

Fonte de variação	SS	Graus de liberdade	MS	F₀	p
Intercepção	0,016	1	0,016	262,250	0,000
Matrizes	0,007	14	0,000	8,353	0,000
Erro	0,004	65	0,000		
Total	0,026	80	0,016		

Tabela D.12 - Resíduos

Observação	Elementos químicos										
	As	Pb	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Se	Sr	Cd
1	-0,005	-0,022	0,006	-0,011	0,171	-0,016	0,015	0,262	0,002	0,004	-0,020
2	0,020	0,002	-0,011	-0,009	-0,147	-0,003	0,027	-0,523	0,003	-0,004	0,003
3	-0,001	-0,027	0,003	0,002	0,124	-0,019	-0,001	0,261	0,006	0,005	-0,024
4	-0,008	0,016	-0,008	0,001	-0,147	0,009	-0,009	0,042	-0,010	-0,003	0,009
5	0,001	0,015	-0,003	0,001	0,001	0,010	-0,010	-0,042	0,022	0,010	0,008
6	-0,007	0,016	-0,002	0,010	-0,002	0,008	-0,008	0,017	-0,022	-0,009	0,009
7	-0,004	0,000	0,002	0,009	-0,017	0,004	-0,008	-0,030	-0,013	-0,001	0,006
8	0,008	-0,001	0,014	0,004	-0,018	0,008	-0,007	0,016	-0,018	-0,001	0,006
9	0,012	0,020	-0,015	-0,003	-0,018	-0,001	0,016	-0,004	0,006	-0,001	-0,008
10	-0,012	-0,013	0,016	0,001	0,053	0,000	-0,016	-0,050	0,025	0,002	0,004
11	0,017	0,006	-0,007	-0,002	-0,008	0,015	-0,011	-0,044	0,013	-0,005	-0,002
12	-0,017	-0,013	0,007	0,006	-0,008	-0,015	-0,011	-0,045	0,005	-0,005	0,005
13	0,007	0,009	-0,004	-0,006	-0,008	-0,029	-0,022	-0,056	-0,002	0,012	0,008
14	-0,007	-0,009	0,004	-0,009	0,018	-0,024	0,043	-0,069	0,044	-0,001	-0,008
15	0,004	0,008	-0,049	-0,009	0,019	-0,015	0,013	-0,064	-0,014	-0,015	-0,009
16	-0,014	0,007	-0,050	-0,007	0,002	0,067	0,016	-0,056	0,001	-0,029	-0,010
17	-0,008	-0,004	0,064	0,025	0,005	0,011	-0,012	-0,063	0,009	0,021	-0,006
18	0,019	-0,013	0,034	-0,024	0,000	0,012	0,026	-0,037	-0,021	0,011	0,025
19	0,008	-0,009	-0,040	-0,022	0,002	0,008	0,010	0,099	0,001	0,014	0,004
20	0,028	-0,014	-0,042	0,070	0,006	0,023	-0,011	0,113	-0,021	-0,001	0,005
21	0,016	-0,012	0,217	-0,005	-0,010	0,021	-0,005	0,157	0,028	0,006	0,005
22	-0,009	0,012	0,030	0,018	-0,010	-0,006	-0,001	0,119	-0,014	-0,007	0,007
23	-0,008	0,011	0,020	-0,019	-0,008	0,001	-0,004	0,005	-0,029	-0,008	0,008
24	-0,001	-0,024	-0,027	-0,016	0,001	-0,013	-0,010	0,002	0,006	0,009	-0,009
25	-0,014	-0,029	-0,024	-0,023	0,001	-0,010	-0,015	-0,011	-0,010	0,000	-0,006
26	-0,010	-0,012	-0,042	-0,022	0,000	-0,008	0,005	0,003	0,035	-0,001	-0,010
27	-0,011	-0,013	-0,047	-0,010	0,000	-0,016	-0,015	0,088	-0,031	0,004	-0,011
28	-0,005	0,029	-0,049	0,021	0,010	-0,006	0,001	0,052	-0,037	0,031	0,007
29	-0,009	0,027	0,057	-0,018	-0,003	-0,015	0,001	-0,051	-0,030	0,029	0,002
30	0,013	0,021	-0,054	0,049	-0,002	-0,002	-0,004	-0,016	-0,023	0,004	-0,002
31	0,001	0,018	0,002	0,000	-0,003	-0,001	0,001	-0,071	-0,031	0,006	-0,003
32	0,000	0,000	-0,007	0,000	-0,003	0,003	0,024	-0,047	0,120	-0,025	-0,001
33	0,001	0,000	-0,009	0,001	0,006	0,002	0,011	-0,009	-0,019	-0,025	-0,001
34	0,000	0,000	0,019	0,000	0,006	0,038	-0,016	-0,002	-0,015	-0,009	0,002
35	0,003	0,000	-0,002	0,010	0,002	0,027	-0,018	-0,074	-0,012	-0,009	0,001
36	-0,007	0,000	-0,050	0,021	0,001	-0,008	-0,001	-0,061	-0,002	-0,002	-0,003
37	-0,009	0,000	0,012	-0,010	0,003	-0,021	-0,018	0,088	0,021	0,002	-0,017
38	0,011	-0,020	0,085	-0,018	-0,007	-0,034	-0,012	0,075	0,033	-0,001	0,007
39	-0,001	-0,020	-0,039	-0,001	-0,005	-0,033	0,007	0,032	0,019	0,002	0,007
40	0,013	-0,019	-0,007	-0,006	-0,005	-0,008	-0,029	-0,009	-0,022	-0,049	0,006
41	-0,004	-0,020	-0,071	0,022	0,005	-0,016	-0,011	0,173	-0,020	-0,041	0,000

42	-0,004	0,081	0,133	-0,018	0,002	0,001	0,029	-0,010	0,013	0,046	0,001
43	-0,004	-0,012	-0,059	-0,015	0,007	0,045	0,018	-0,003	-0,017	0,044	0,001
44	0,015	-0,025	-0,070	0,057	0,000	0,013	0,018	-0,095	-0,004	0,000	-0,001
45	0,015	0,020	0,068	-0,021	-0,001	-0,005	0,000	-0,095	-0,028	0,001	0,001
46	0,003	0,011	-0,002	-0,022	-0,006	0,001	0,005	0,011	-0,017	0,004	0,000
47	-0,019	0,008	0,063	0,000	-0,001	-0,005	-0,006	0,027	0,049	-0,017	0,000
48	-0,011	-0,029	-0,038	0,006	-0,003	0,001	0,005	-0,030	0,027	0,013	-0,002
49	0,006	-0,028	-0,012	-0,006	0,006	-0,006	-0,011	-0,031	0,000	0,010	0,000
50	-0,004	-0,005	0,060	0,008	-0,001	-0,002	-0,007	0,030	0,016	0,006	0,000
51	-0,003	-0,010	-0,015	0,032	-0,003	0,006	0,009	0,029	-0,005	0,009	0,008
52	-0,008	-0,011	-0,020	-0,023	-0,003	0,010	0,007	-0,065	-0,012	-0,011	0,010
53	-0,027	0,030	-0,039	-0,001	-0,003	0,000	-0,002	0,203	-0,027	-0,013	-0,002
54	0,050	0,026	-0,040	-0,018	0,004	-0,006	-0,001	-0,068	0,071	0,003	-0,002
55	0,026	0,028	0,001	0,003	0,001	0,004	0,004	-0,071	-0,017	0,004	-0,006
56	0,000	0,008	-0,026	-0,008	-0,003	-0,003	-0,003	0,025	-0,026	0,005	-0,005
57	-0,034	0,004	0,065	0,009	0,000	0,005	-0,012	-0,052	-0,033	-0,006	0,000
58	-0,011	0,034	-0,032	-0,007	0,000	-0,007	0,035	0,027	0,015	-0,008	0,002
59	0,003	0,030	0,110	0,007	-0,001	-0,028	-0,013	-0,031	0,017		-0,001
60	0,024	-0,024	-0,023	-0,031	-0,001	0,026	-0,012	-0,026	-0,014		0,000
61	0,050	-0,025	-0,053	0,017	-0,002	0,001	-0,011	0,057	0,005		0,002
62	-0,026	-0,014	-0,045	0,015	0,004	0,001	0,024	0,010	0,009		0,001
63	-0,046	-0,015	-0,003	0,000	-0,007	-0,079	-0,014	0,001	-0,032		0,001
64	-0,008	0,001	-0,024	-0,002	-0,002	0,142	0,000	-0,020	0,025		-0,003
65	-0,001	0,001	0,070	0,001	-0,002	-0,064	-0,012	0,032	-0,004		-0,002
66	0,008	-0,002	-0,038	-0,015	0,006	0,005	0,011	-0,021	-0,013		0,005
67	-0,010	-0,002	0,108	0,015	0,005	-0,002	0,008	-0,024	0,022		-0,003
68	0,020	0,006	-0,018	-0,015	0,004	-0,003	0,014	-0,081	-0,049		0,000
69	-0,009	-0,013	-0,053	-0,004	0,006	-0,005	-0,027	0,051	0,129		-0,001
70	0,008	0,005	-0,045	0,008	-0,003	0,004	0,000	0,026	-0,090		0,000
71	-0,005	0,001	0,069	0,004	-0,004	-0,007	0,005	0,028	-0,038		0,007
72	-0,003	-0,013	-0,024	0,009	-0,004	0,000	-0,031		0,047		0,001
73	-0,006	0,026	-0,101	-0,005		0,009	-0,035				0,002
74	0,005	-0,013	0,143	0,012		-0,006	0,007				-0,006
75	-0,001	0,006	-0,043	-0,006		-0,010	0,029				-0,002
76	-0,014	0,018	0,007			-0,008	0,029				-0,004
77	0,014	-0,024	-0,049			0,014					-0,002
78	-0,011	0,062	0,016			0,009					0,009
79	0,001	0,055	-0,005								-0,001
80	0,010	0,056	0,032								-0,004
81	-0,014	-0,087	-0,056								
82	0,014	-0,086	-0,036								
83		-0,011	-0,014								
84		-0,003	0,048								
85		0,006	0,057								
86		0,005									
87		0,004									

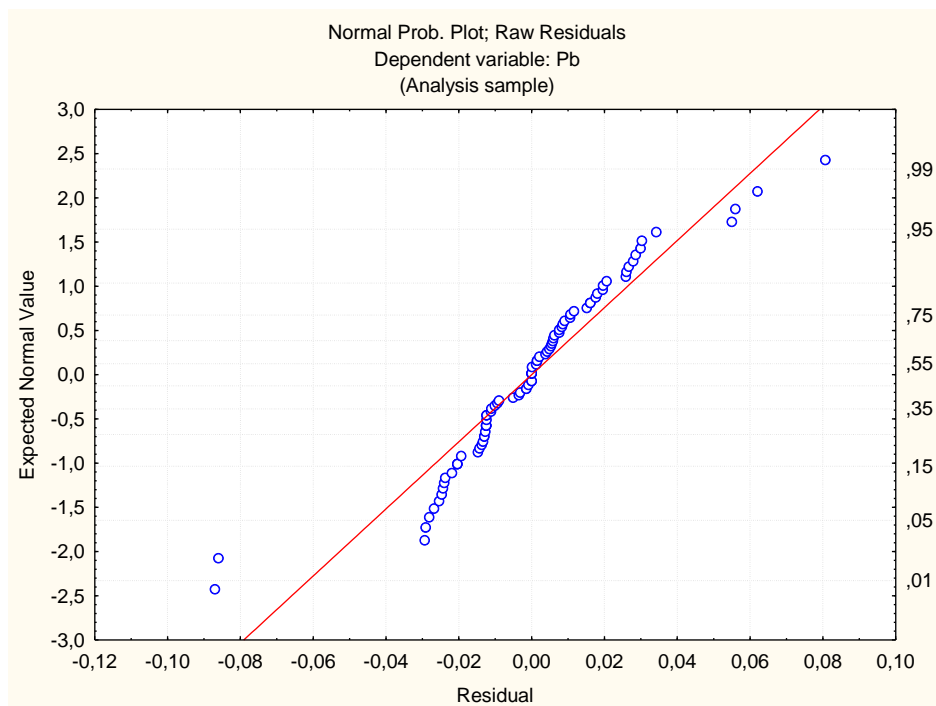


Figura D.1 - Comparativo dos valores Normais expectáveis com os resíduos dos dados do Pb

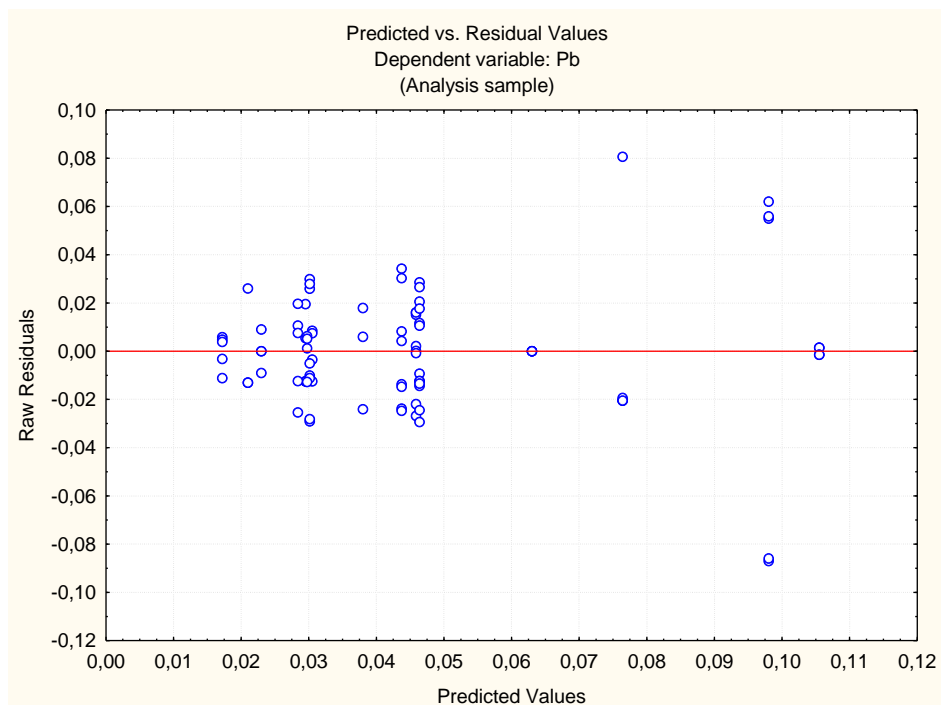


Figura D.2 - Comparativo dos resíduos com os valores previstos para os dados do Pb

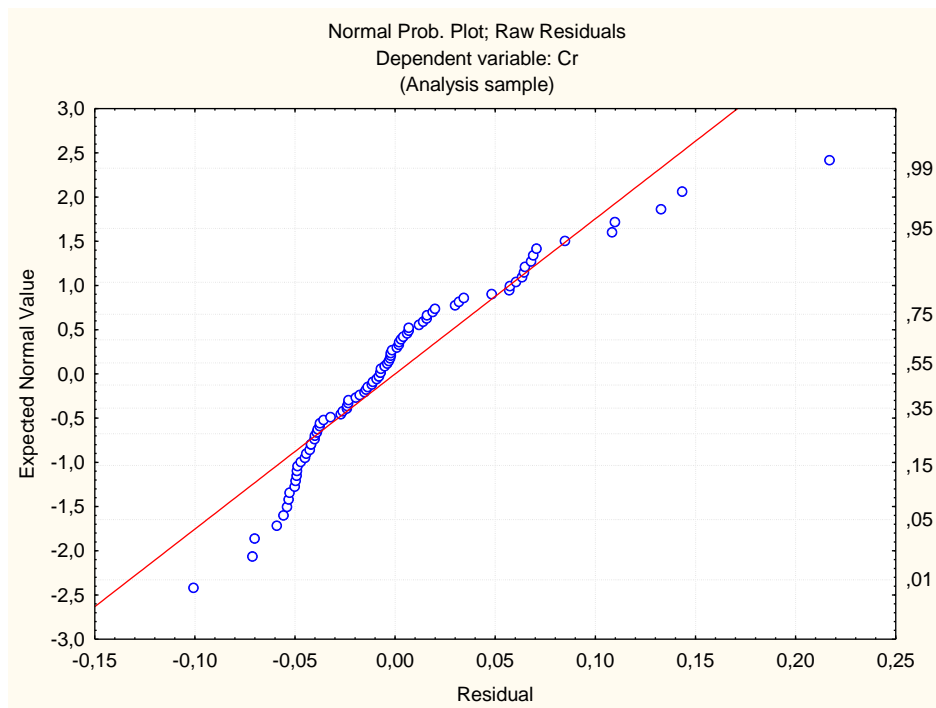


Figura D.3 - Comparativo dos valores Normais expectáveis com os resíduos dos dados do Cr

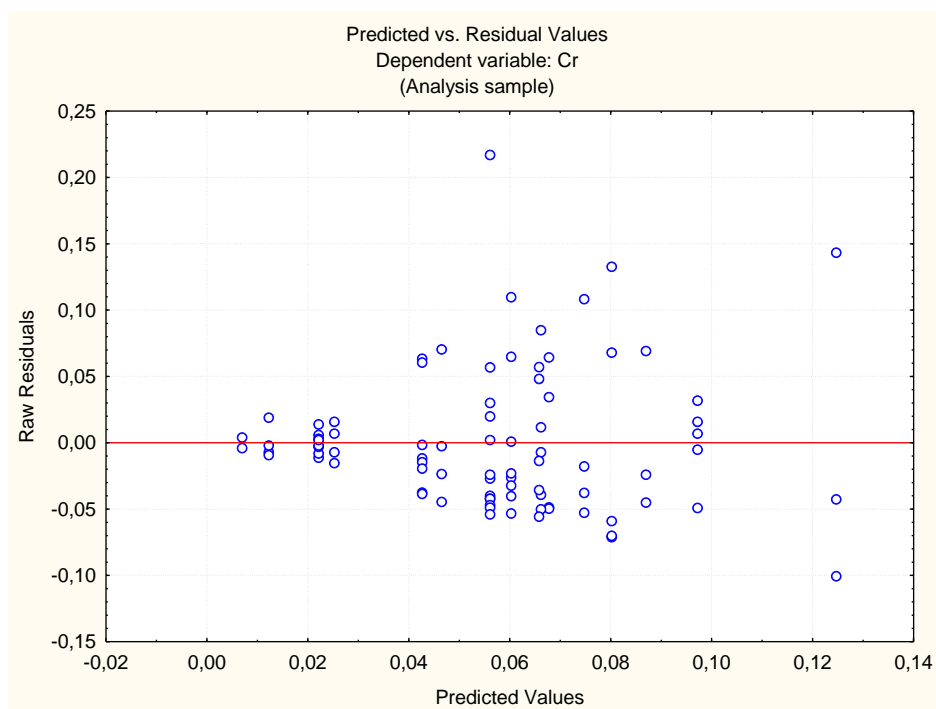


Figura D.4 - Comparativo dos resíduos com os valores previstos para os dados do Cr

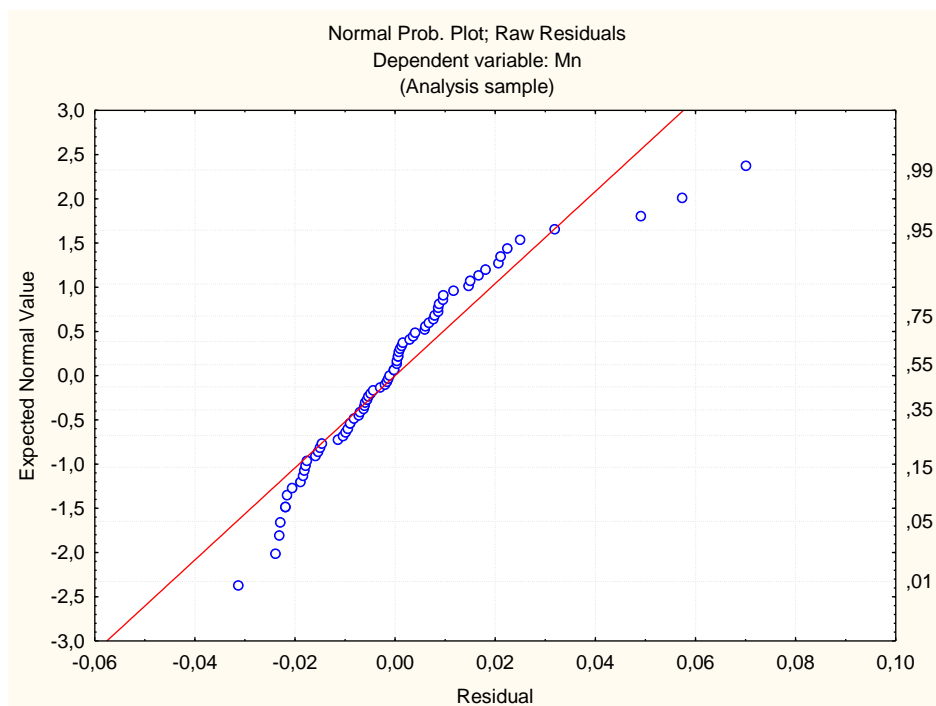


Figura D.5 - Comparativo dos valores Normais expectáveis com os resíduos dos dados do Mn

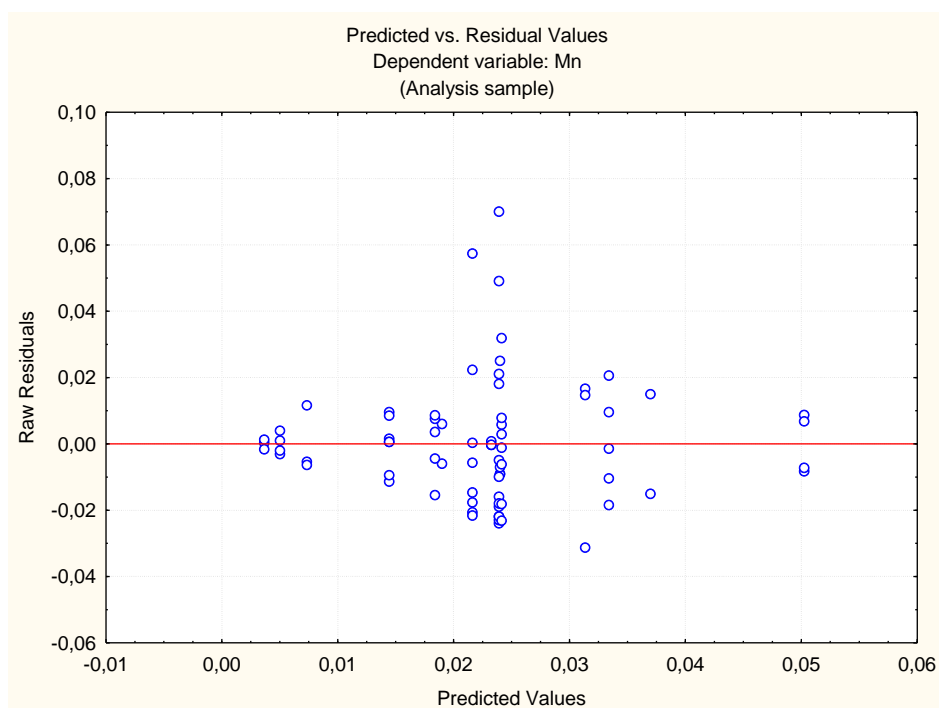


Figura D.6 - Comparativo dos resíduos com os valores previstos para os dados do Mn

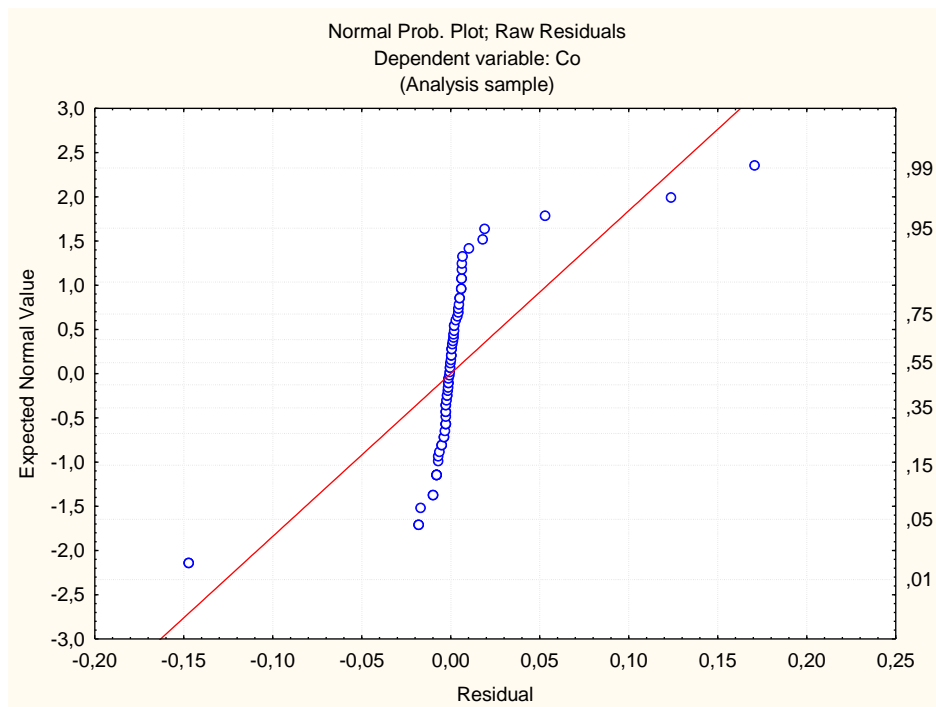


Figura D.7 - Comparativo dos valores Normais expectáveis com os resíduos dos dados do Co

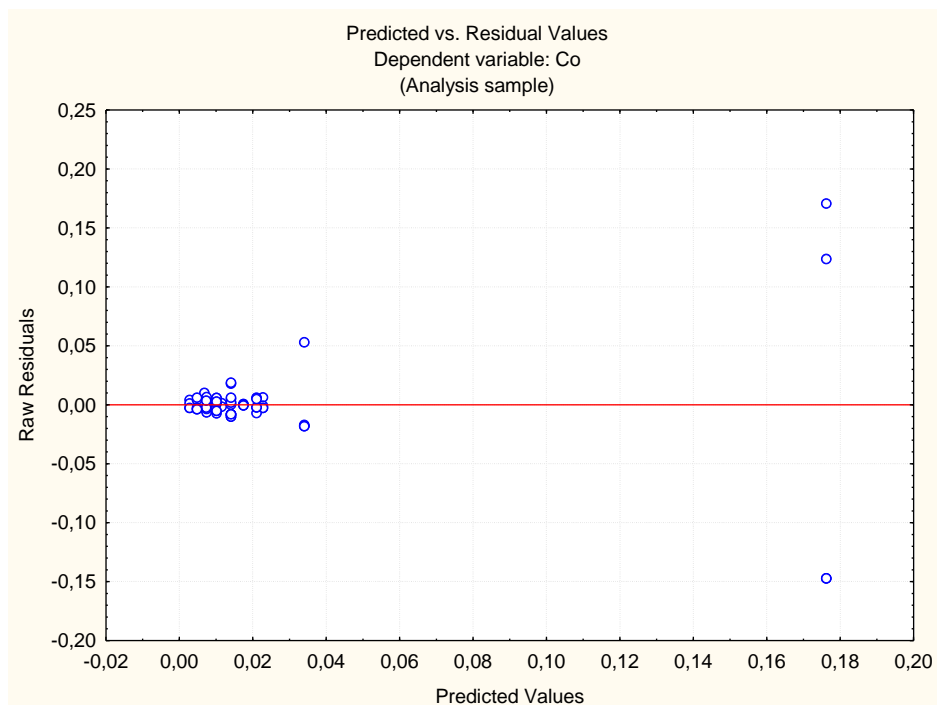


Figura D.8 - Comparativo dos resíduos com os valores previstos para os dados do Co

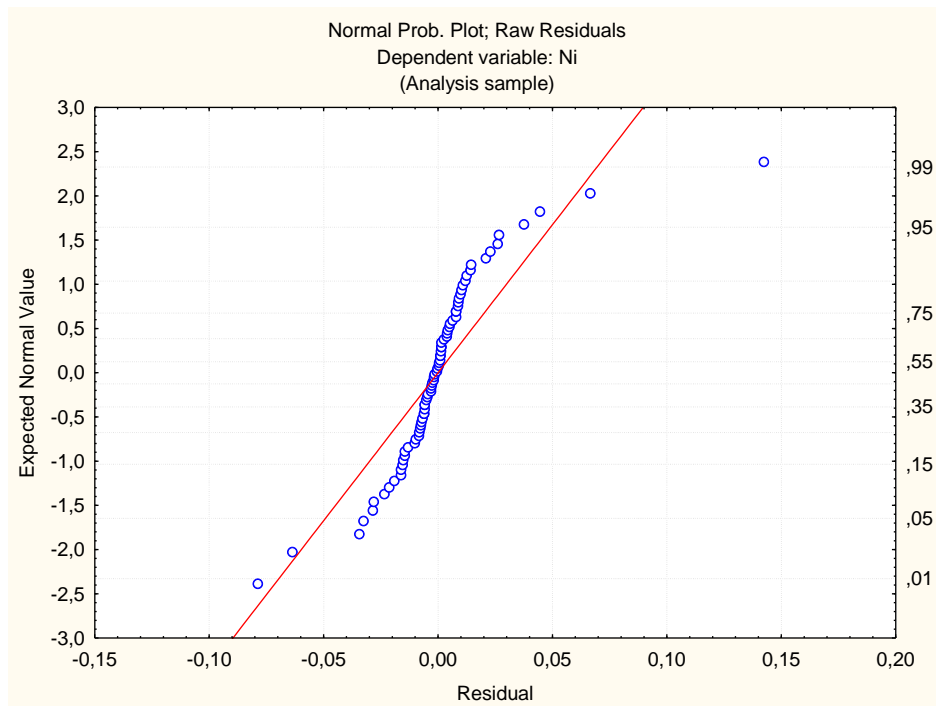


Figura D.9 - Comparativo dos valores Normais expectáveis com os resíduos dos dados do Ni

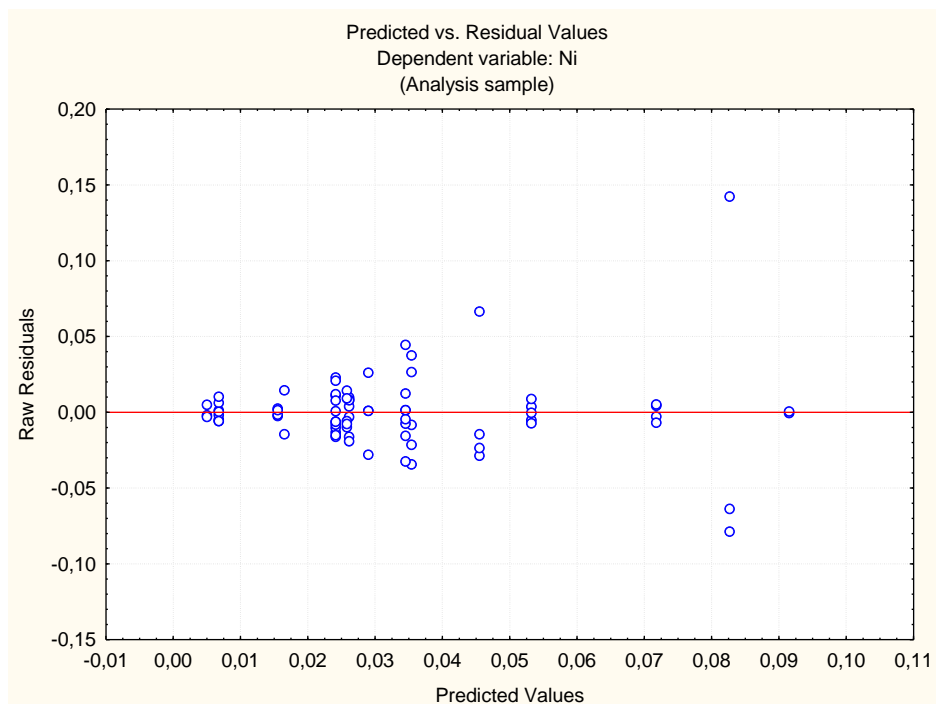


Figura D.10 - Comparativo dos resíduos com os valores previstos para os dados do Ni

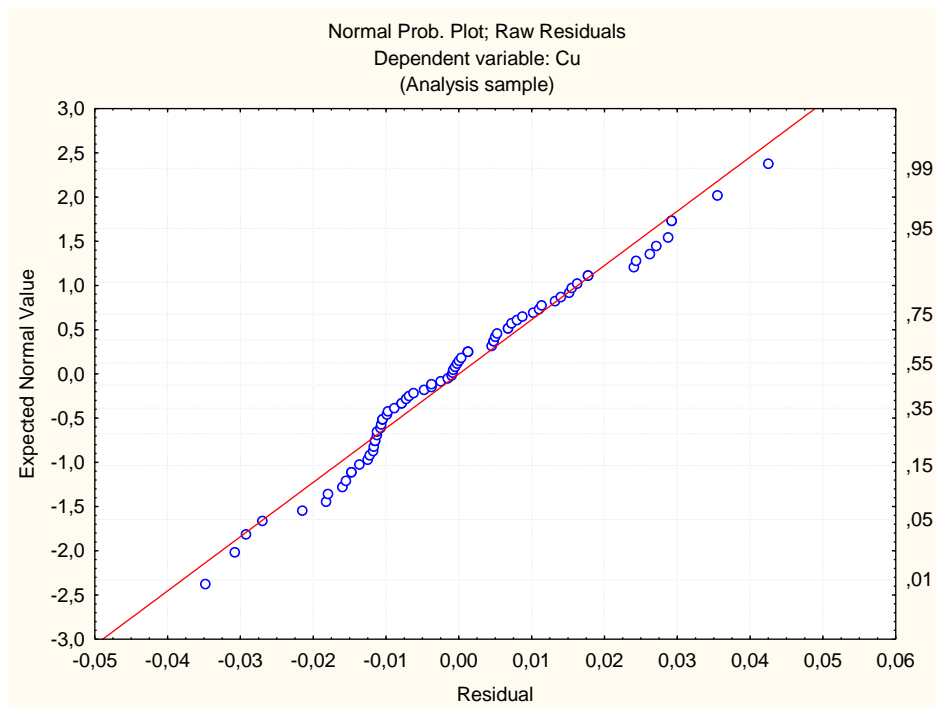


Figura D.11 - Comparativo dos valores Normais expectáveis com os resíduos dos dados do Cu

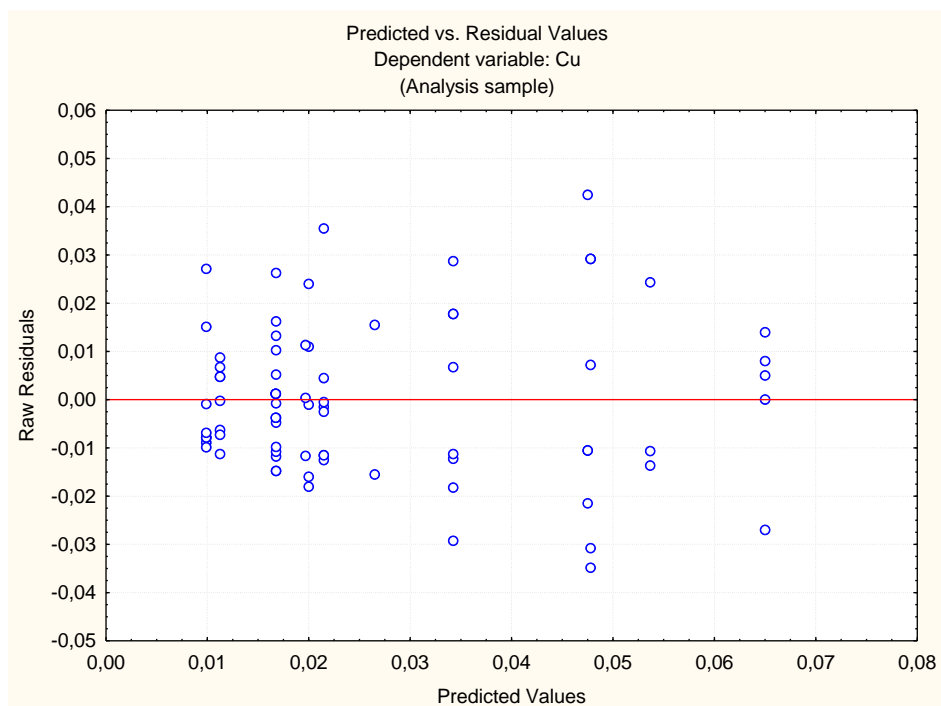


Figura D.12 - Comparativo dos resíduos com os valores previstos para os dados do Cu

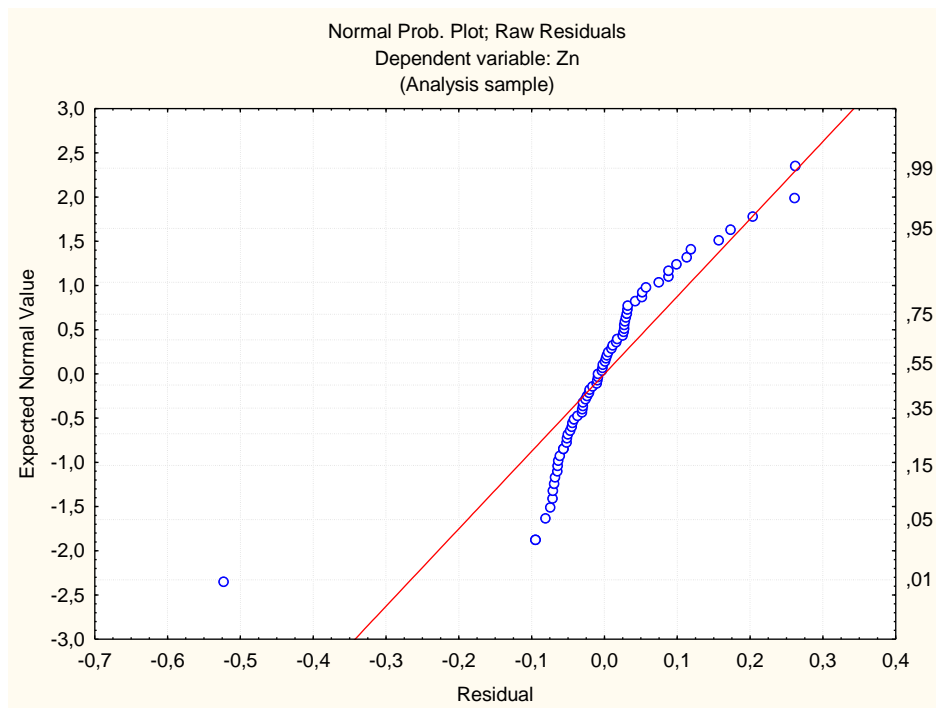


Figura D.13 - Comparativo dos valores Normais expectáveis com os resíduos dos dados do Zn

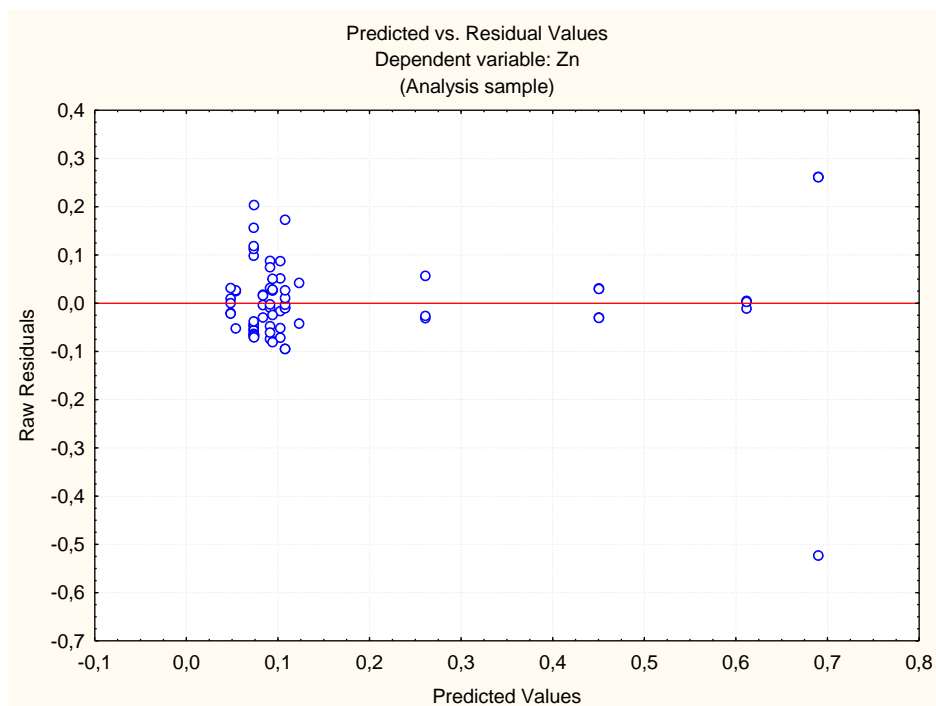


Figura D.14 - Comparativo dos resíduos com os valores previstos para os dados do Zn

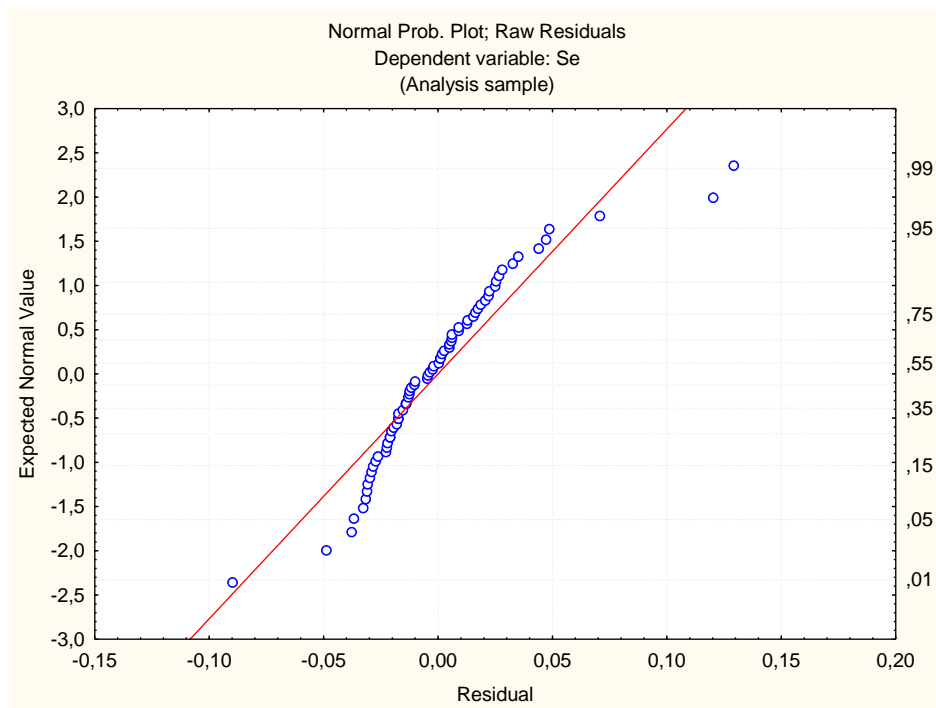


Figura D.15 - Comparativo dos valores Normais expectáveis com os resíduos dos dados do Se

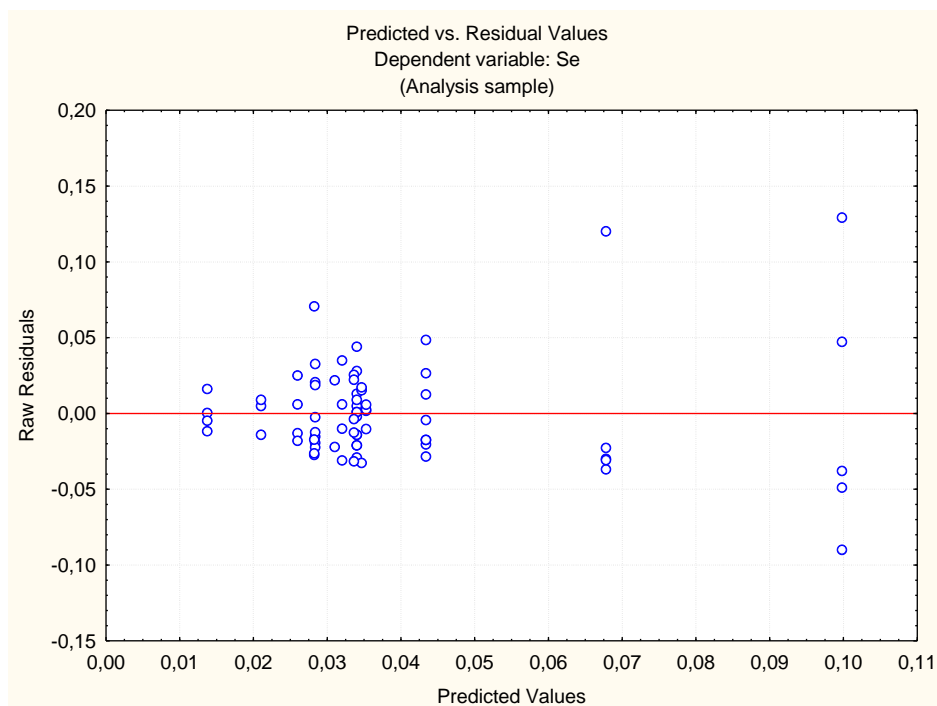


Figura D.16 - Comparativo dos resíduos com os valores previstos para os dados do Se

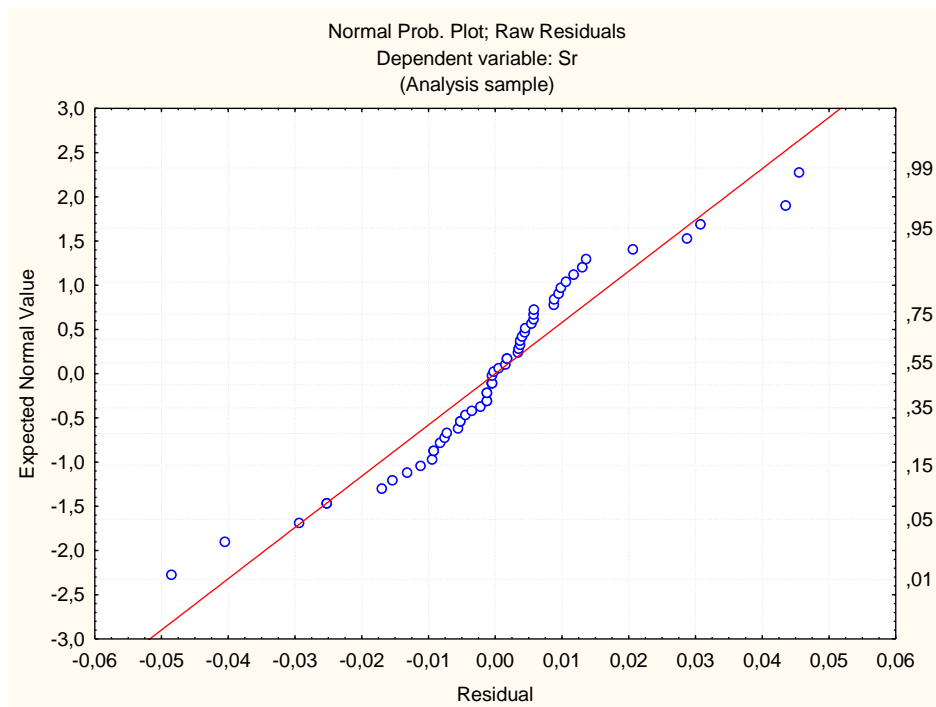


Figura D.17 - Comparativo dos valores Normais expectáveis com os resíduos dos dados do Sr

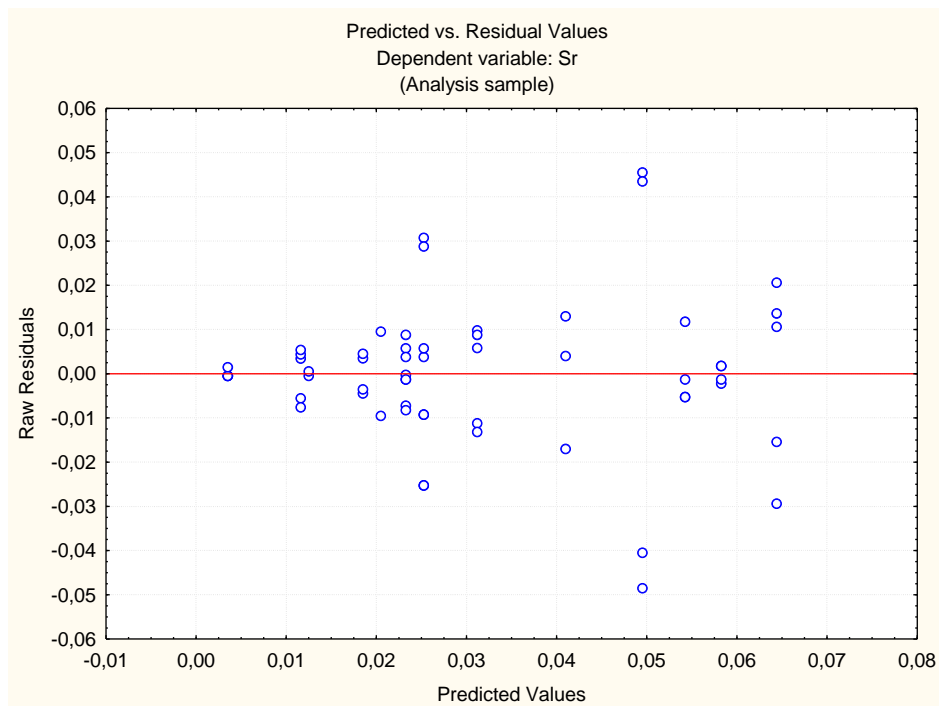


Figura D.18 - Comparativo dos resíduos com os valores previstos para os dados do Sr

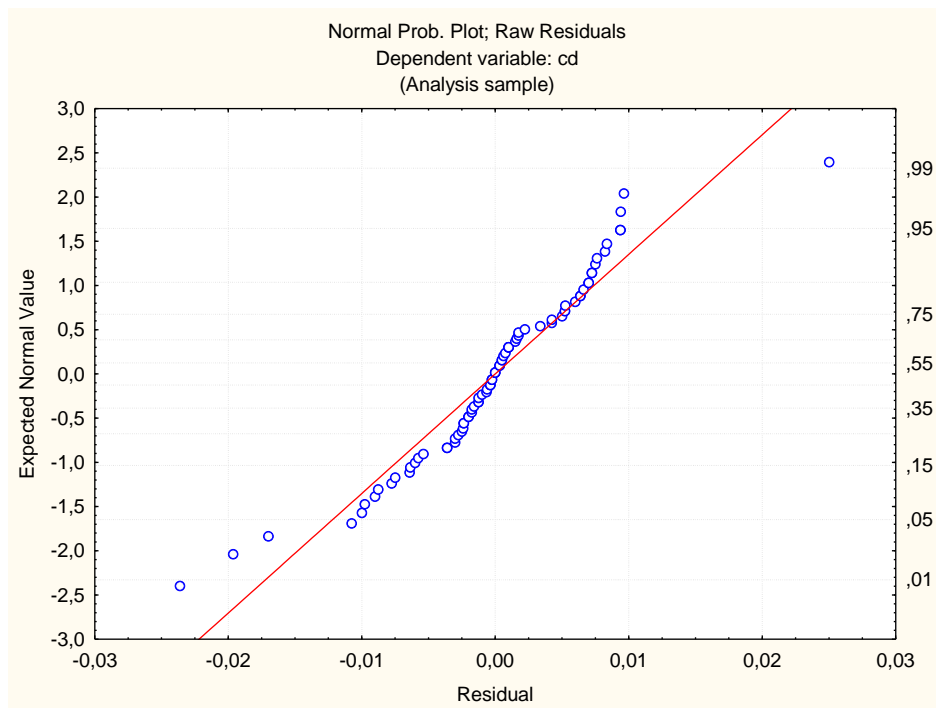


Figura D.19 - Comparativo dos valores Normais expectáveis com os resíduos dos dados do Cd

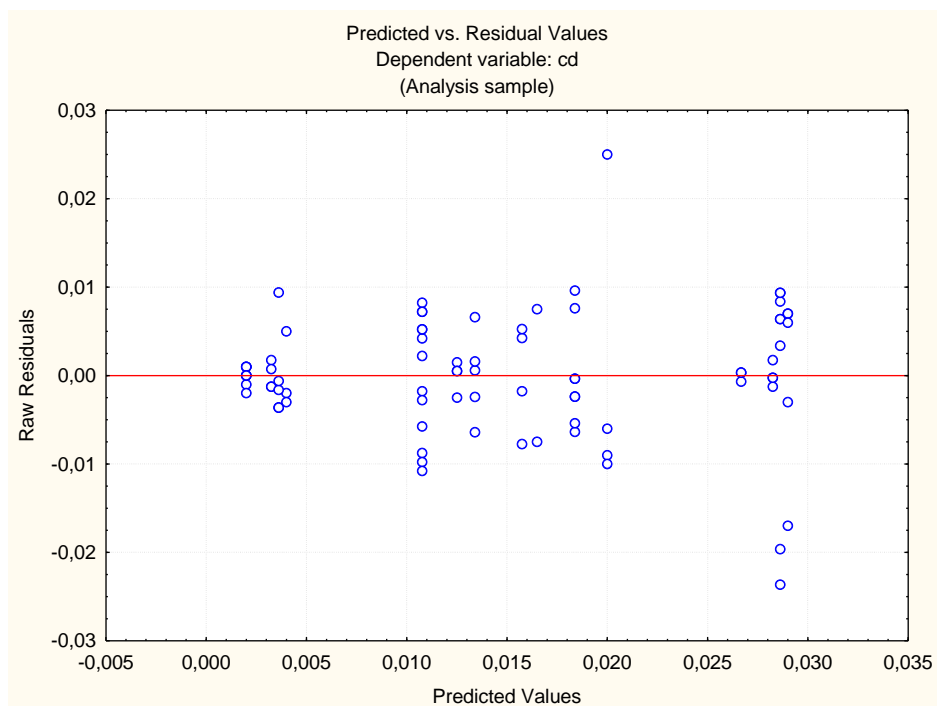


Figura D.20 - Comparativo dos resíduos com os valores previstos para os dados do Cd

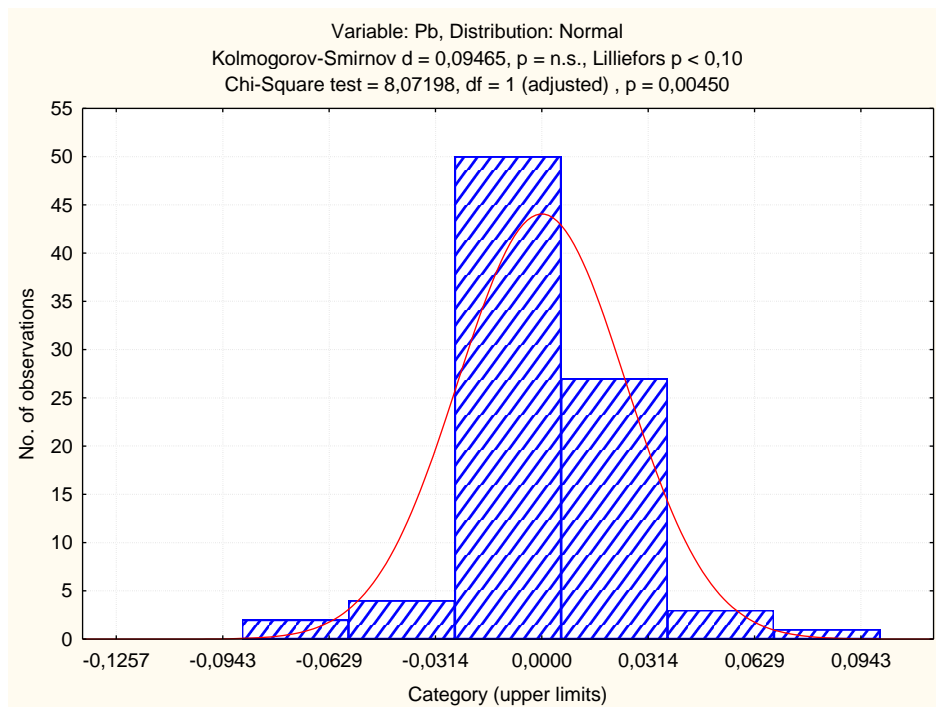


Figura D.21 - Histograma dos resíduos dos dados do Pb

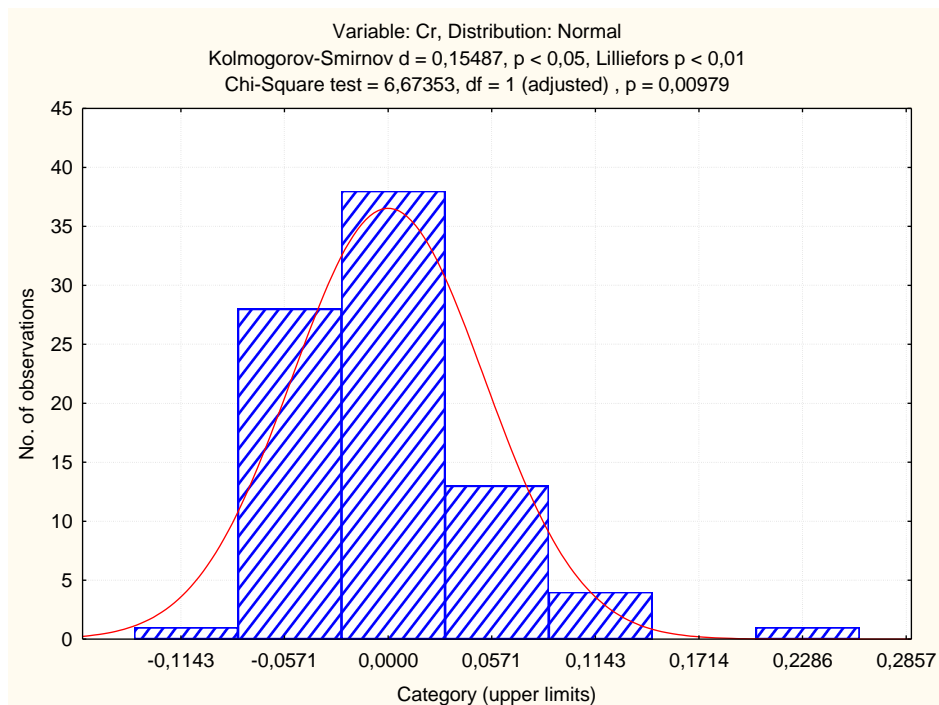


Figura D.22 - Histograma dos resíduos dos dados do Cr

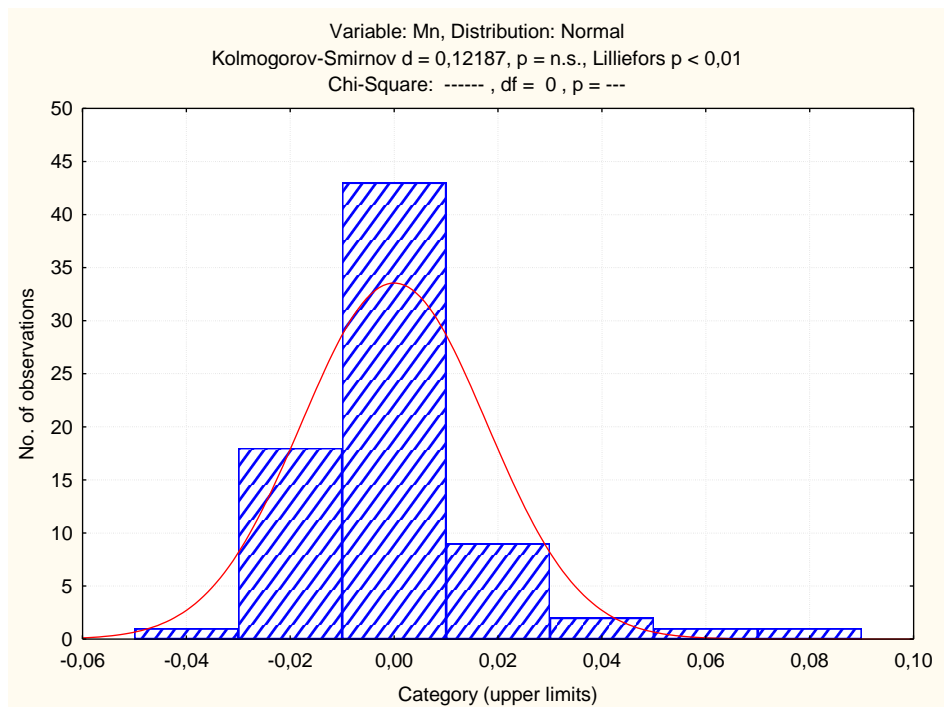


Figura D.23 - Histograma dos resíduos dos dados do Mn

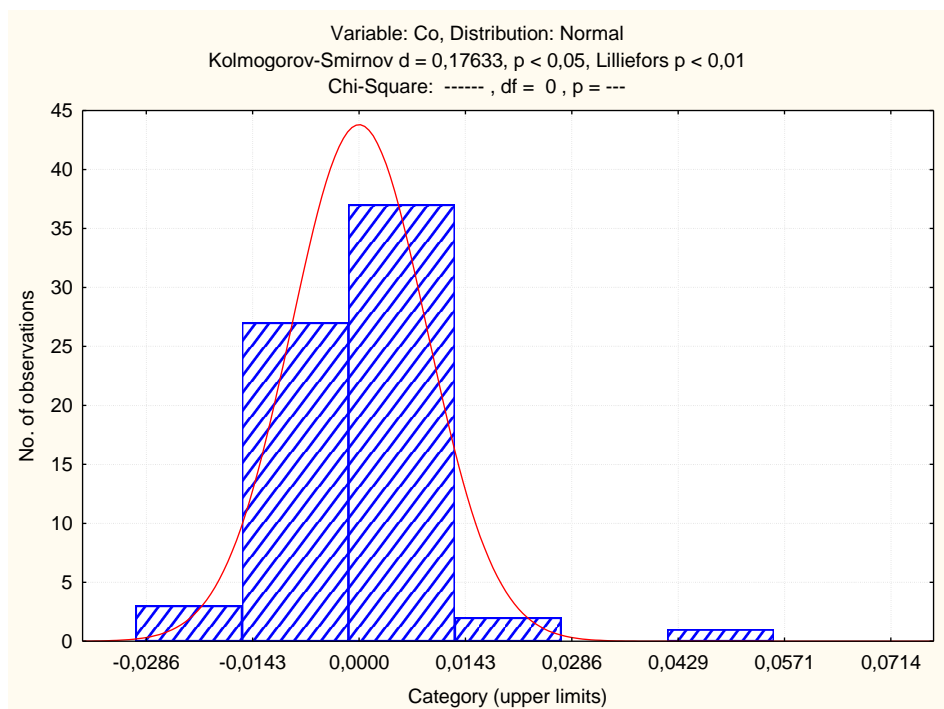


Figura D.24 - Histograma dos resíduos dos dados do Mn

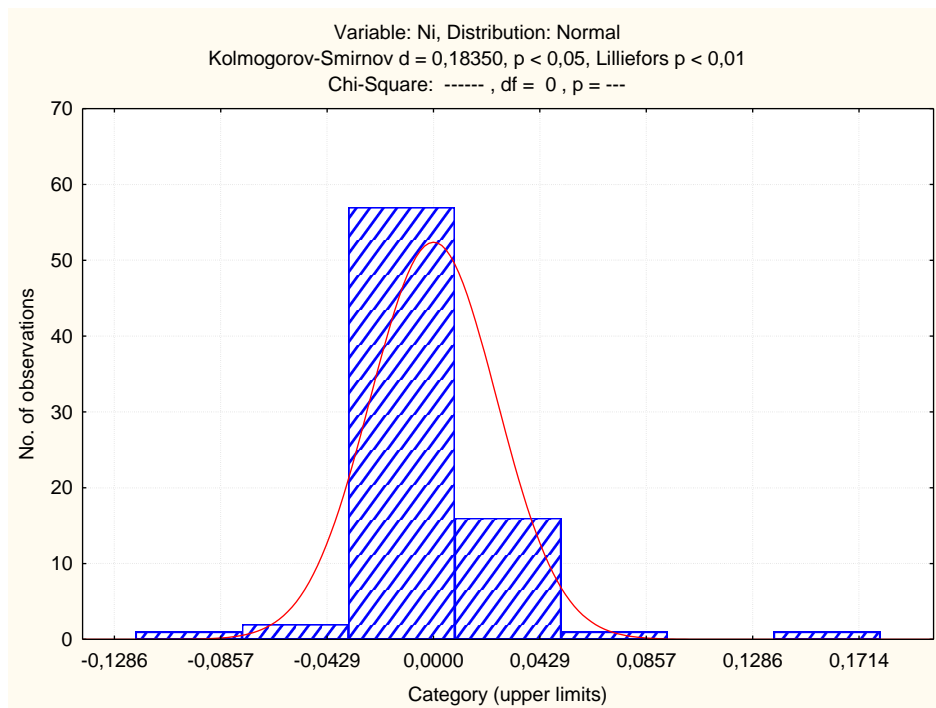


Figura D.25 - Histograma dos resíduos dos dados do Ni

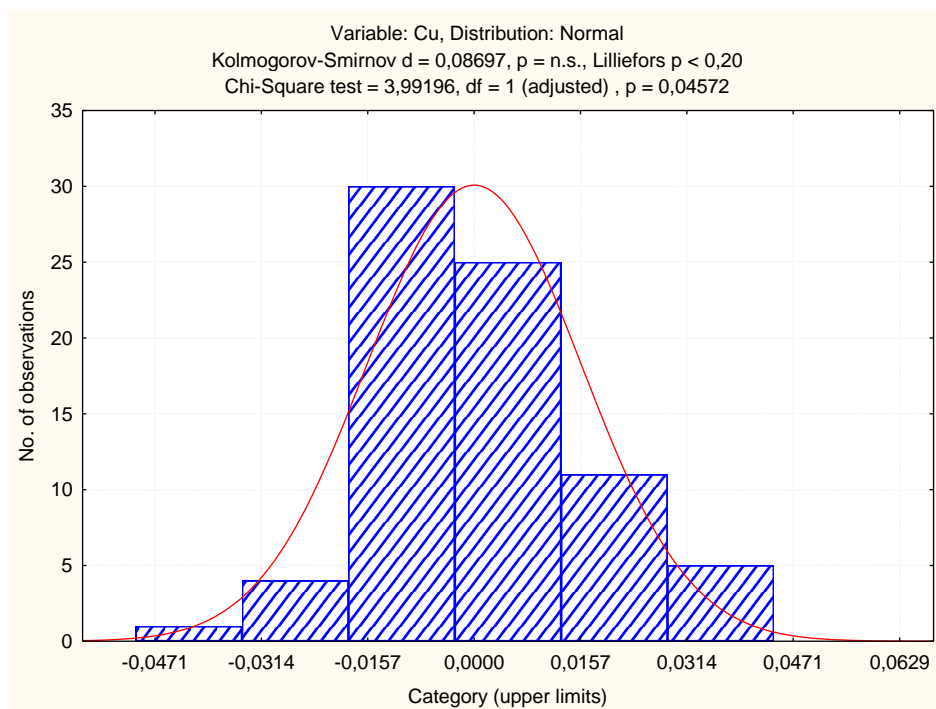


Figura D.26 - Histograma dos resíduos dos dados do Cu

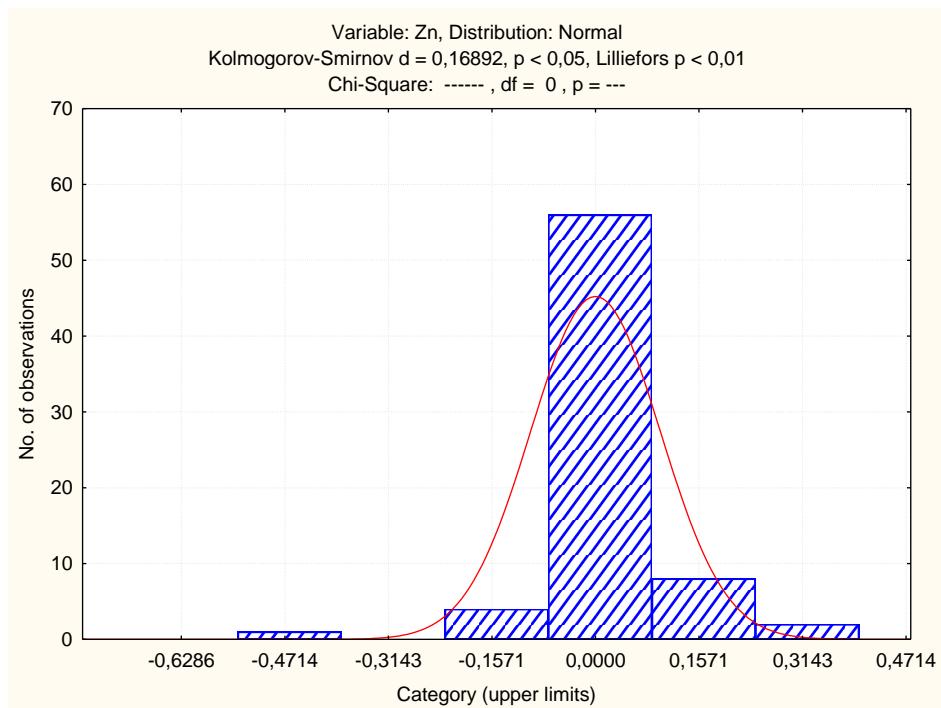


Figura D.27 - Histograma dos resíduos dos dados do Zn

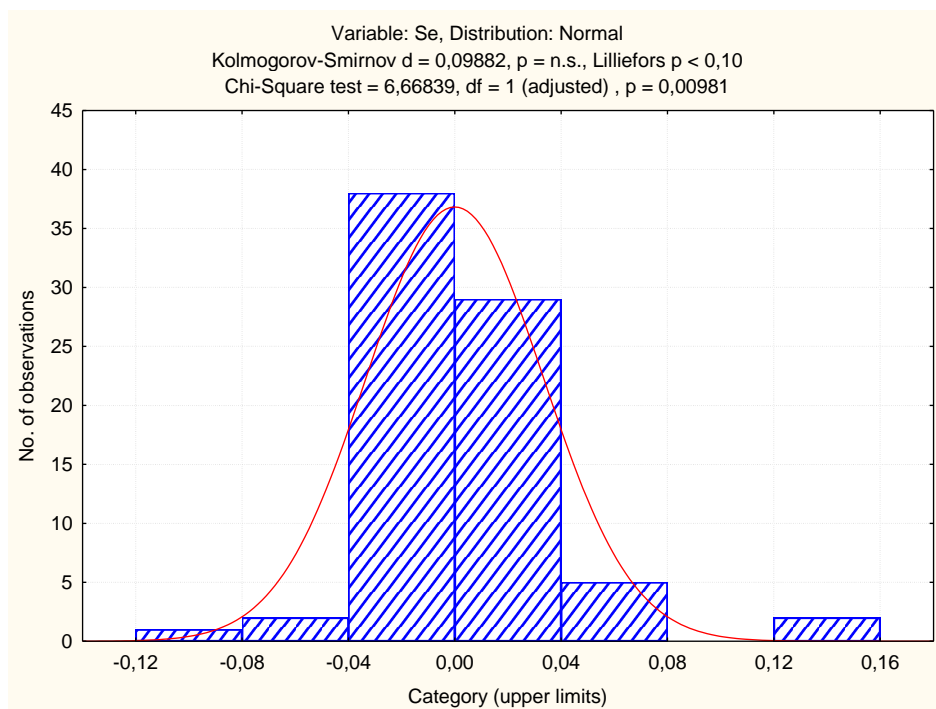


Figura D.28 - Histograma dos resíduos dos dados do Se

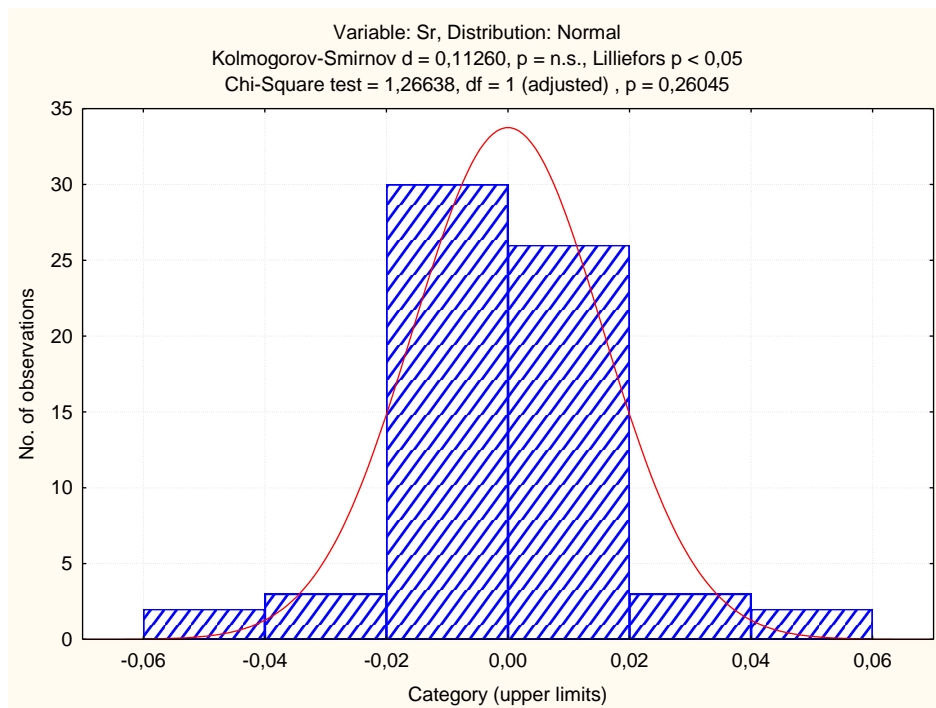


Figura D.29 - Histograma dos resíduos dos dados do Sr

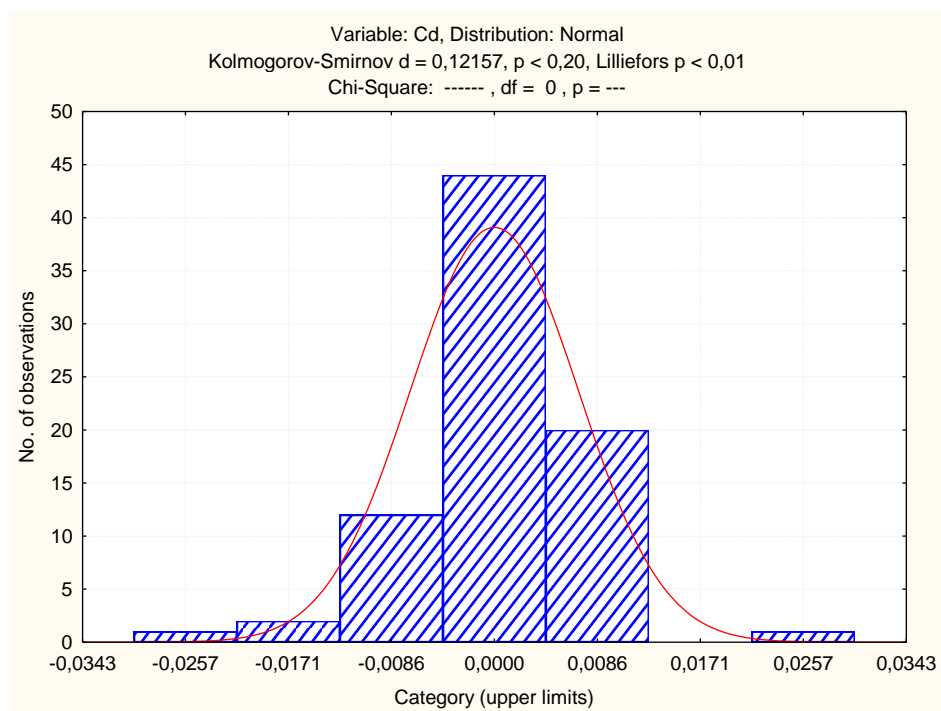


Figura D.30 - Histograma dos resíduos dos dados do Cd

Tabela D.13 - Diferenças entre matrizes para o Co

Multiple Comparisons p values (2-tailed); Co Independent (grouping) variable: M_Co Kruskal-Wallis test: H (13, N= 70) =41,07746 p =,0001														
Depend.: Co	Q	PM	QA	T	CE	Mi	RCo	Me	RCa	ABC	AH	AI	Bc	S
Q	R:66,000	R:36,250	R:53,625	R:39,000	R:53,000	R:20,300	R:30,750	R:25,438	R:62,000	R:10,875	R:21,667	R:25,333	R:56,600	R:16,100
PM	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,662034	1,000000	1,000000	1,000000	0,160303	1,000000	1,000000	1,000000	0,307811
QA	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
T	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
CE	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,205137	1,000000	1,000000	1,000000	0,311145	1,000000	1,000000	1,000000	0,625481
Mi	0,662034	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,205137	1,000000	1,000000	1,000000	0,436662	1,000000
RCo	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
Me	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,304690	1,000000	1,000000	1,000000	0,658085	1,000000
RCa	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,304690	1,000000	0,034696	0,861065	1,000000	1,000000	0,070374
ABC	0,160303	1,000000	0,270352	1,000000	0,311145	1,000000	1,000000	1,000000	0,034696	1,000000	1,000000	1,000000	0,073713	1,000000
AH	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,861065	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
AI	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
Bc	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,436662	1,000000	0,658085	1,000000	0,073713	1,000000	1,000000	1,000000	0,150330
S	0,307811	1,000000	0,544477	1,000000	0,625481	1,000000	1,000000	1,000000	0,070374	1,000000	1,000000	1,000000	0,150330	

Tabela D.14 - Diferenças entre matrizes para o 60Ni

Multiple Comparisons p values (2-tailed); Ni Independent (grouping) variable: M_Ni Kruskal-Wallis test: H (14, N= 78) =38,61171 p =,0004															
Depend.: Ni	Ar	Q	PM	QA	T	CE	Mi	RCo	Me	RCa	ABC	AH	AI	Bc	S
Ar	R:39,750	R:75,500	R:26,500	R:47,125	R:36,615	R:25,750	R:40,900	R:46,438	R:12,250	R:71,000	R:38,625	R:40,833	R:11,000	R:64,100	R:40,600
Q	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
PM	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
QA	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
T	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,835660	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
CE	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,498012	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
Mi	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
RCo	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,267736	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
Me	1,000000	0,043533	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,267736	1,000000	0,002414	1,000000	1,000000	1,000000	0,006278	1,000000
RCa	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,835660	0,498012	1,000000	1,000000	0,002414	1,000000	1,000000	0,055313	1,000000	1,000000	1,000000
ABC	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
AH	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
AI	1,000000	0,191168	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,055313	1,000000	1,000000	1,000000	0,140018	1,000000
Bc	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,006278	1,000000	1,000000	1,000000	0,140018	1,000000	1,000000
S	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	

Tabela D.15 - Diferenças entre matrizes para o Cu

Multiple Comparisons p values (2-tailed); Cu Independent (grouping) variable: M_Cu Kruskal-Wallis test: H (13, N= 76) =34,46376 p =,0010														
Depend.: Cu	Ar	PM	QA	T	CE	Mi	RCo	Me	RCa	ABC	AH	AI	Bc	S
Ar	R:18,125	R:41,250	R:58,375	R:30,192	R:32,375	R:33,700	R:48,375	R:22,625	R:41,750	R:31,625	R:64,500	R:36,167	R:68,400	R:53,800
PM	1,000000	1,000000	0,265421	1,000000	1,000000	1,000000	0,559706	1,000000	1,000000	1,000000	0,174961	1,000000	0,005926	0,418655
QA	0,265421	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
T	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,091875	1,000000
CE	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
Mi	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
RCo	0,559706	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
Me	1,000000	1,000000	0,746427	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,463693	1,000000	0,025197	1,000000
RCa	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
ABC	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
AH	0,174961	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,463693	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
AI	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
Bc	0,005926	1,000000	1,000000	0,091875	1,000000	1,000000	1,000000	0,025197	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
S	0,418655	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	

Tabela D.16 - Diferenças entre matrizes para o Zn

Depend.: Zn	Multiple Comparisons p values (2-tailed); Zn Independent (grouping) variable: M_Zn Kruskal-Wallis test: H (13, N= 71) =36,75111 p =,0005													
	Q	PM	QA	T	CE	Mi	RCo	Me	RCa	ABC	AH	AI	Bc	S
	R:63,667	R:39,750	R:32,875	R:24,962	R:67,500	R:35,800	R:33,250	R:34,625	R:63,500	R:17,625	R:20,167	R:58,500	R:22,000	R:33,400
Q		1,000000	1,000000	0,310683	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,317808	0,895833	1,000000	0,519116	1,000000
PM	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
QA	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
T	0,310683	1,000000	1,000000		0,028452	1,000000	1,000000	1,000000	0,099391	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
CE	1,000000	1,000000	1,000000	0,028452		1,000000	0,612613	0,845794	1,000000	0,057537	0,243557	1,000000	0,092394	1,000000
Mi	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
RCo	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,612613	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
Me	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,845794	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
RCa	1,000000	1,000000	1,000000	0,099391	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		0,152018	0,544141	1,000000	0,247830	1,000000
ABC	0,317808	1,000000	1,000000	1,000000	0,057537	1,000000	1,000000	1,000000	0,152018		1,000000	0,865919	1,000000	1,000000
AH	0,895833	1,000000	1,000000	1,000000	0,243557	1,000000	1,000000	1,000000	0,544141	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000
AI	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,865919	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000
Bc	0,519116	1,000000	1,000000	1,000000	0,092394	1,000000	1,000000	1,000000	0,247830	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000
S	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	

Tabela D.17 - Diferenças entre matrizes para o Sr

Depend.: Sr	Multiple Comparisons p values (2-tailed); Sr Independent (grouping) variable: M_Sr Kruskal-Wallis test: H (13, N= 66) =36,99979 p =,0004													
	Q	PM	QA	CE	Mi	RCo	Me	RCa	ABC	AH	AI	Bc	S	T
	R:26,125	R:28,250	R:7,3750	R:54,000	R:57,000	R:32,688	R:30,563	R:58,375	R:37,000	R:17,500	R:46,333	R:39,600	R:18,500	R:20,938
Q		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
PM	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
QA	1,000000	1,000000		0,053941	0,010588	1,000000	1,000000	0,015635	1,000000	1,000000	0,717027	1,000000	1,000000	1,000000
CE	1,000000	1,000000	0,053941		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,531187	0,447259
Mi	1,000000	1,000000	0,010588	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,138188	0,089467
RCo	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
Me	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
RCa	1,000000	1,000000	0,015635	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,178176	0,131850
ABC	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
AH	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
AI	1,000000	1,000000	0,717027	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000
Bc	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000
S	1,000000	1,000000	1,000000	0,531187	0,138188	1,000000	1,000000	0,178176	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000
T	1,000000	1,000000	1,000000	0,447259	0,089467	1,000000	1,000000	0,131850	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	

Tabela D.18 - Diferenças entre matrizes para o 111Cd

Depend.: cd	Multiple Comparisons p values (2-tailed); Cd Independent (grouping) variable: M_cd Kruskal-Wallis test: H (14, N= 80) =50,78119 p =,0000														
	Ar R:62,688	Q R:46,375	PM R:44,250	QA R:47,125	T R:34,115	CE R:16,250	Mi R:64,300	RCo R:11,938	Me R:51,313	RCa R:67,750	ABC R:38,250	AH R:15,333	AI R:64,000	Bc R:41,000	S R:14,600
Ar		1,000000	1,000000	1,000000	0,652550	0,115631	1,000000	0,001317	1,000000	1,000000	1,000000	0,274284	1,000000	1,000000	0,029772
Q	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
PM	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
QA	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
T	0,652550	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
CE	0,115631	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		0,215599	1,000000	1,000000	0,180946	1,000000	1,000000	0,749330	1,000000	1,000000
Mi	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,215599		0,008118	1,000000	1,000000	1,000000	0,410477	1,000000	1,000000	0,075653
RCo	0,001317	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,008118		0,073693	0,009217	1,000000	1,000000	0,098203	1,000000	1,000000
Me	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,073693		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,586340
RCa	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,180946	1,000000	0,009217	1,000000		1,000000	0,330068	1,000000	1,000000	0,068318
ABC	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
AH	0,274284	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,410477	1,000000	1,000000	0,330068	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000
AI	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,749330	1,000000	0,098203	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	0,378381
Bc	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000
S	0,029772	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,075653	1,000000	0,586340	0,068318	1,000000	1,000000	0,378381	1,000000	

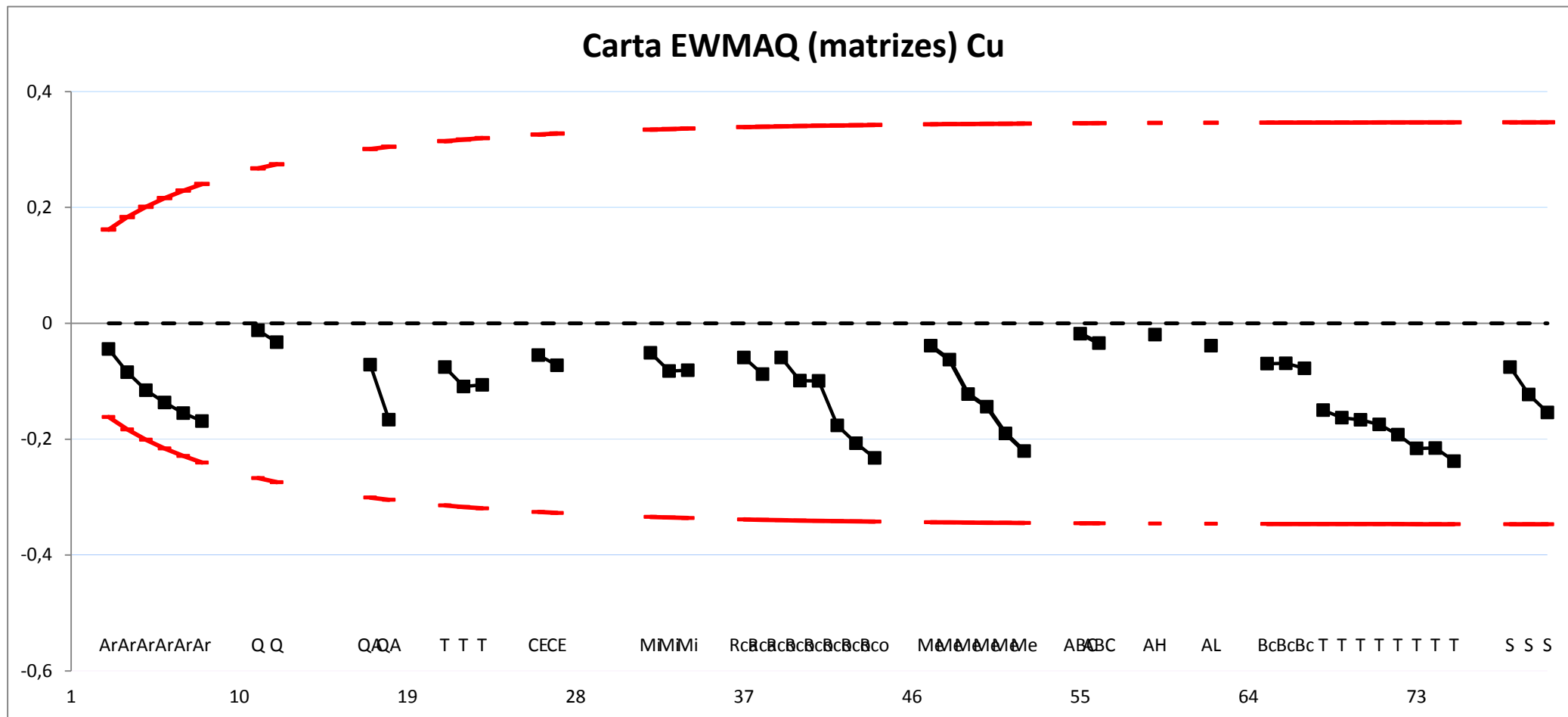


Figura D.31 - Carta EWMAQ do Cu para $\delta = 0,5$

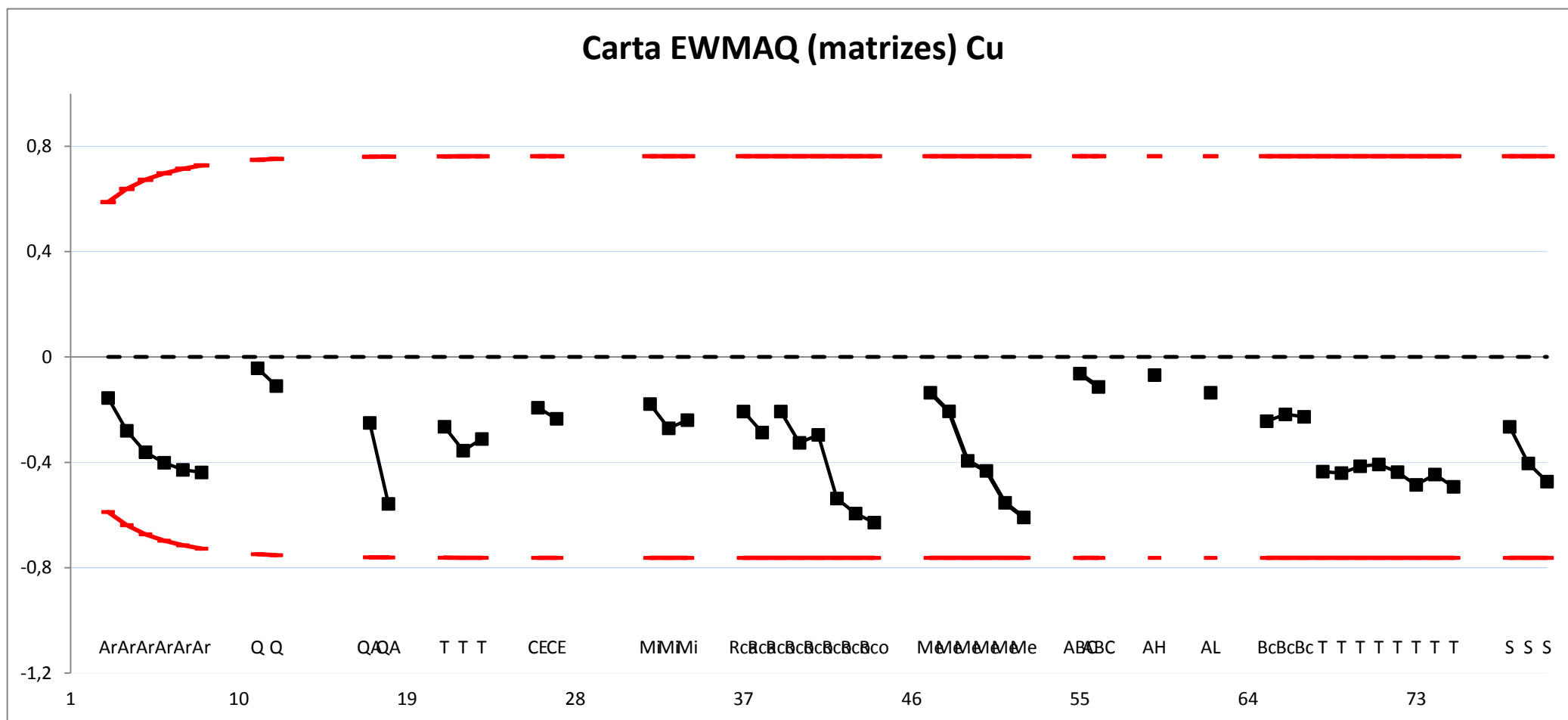


Figura D.32 - Carta EWMAQ do Cu para $\delta = 1$

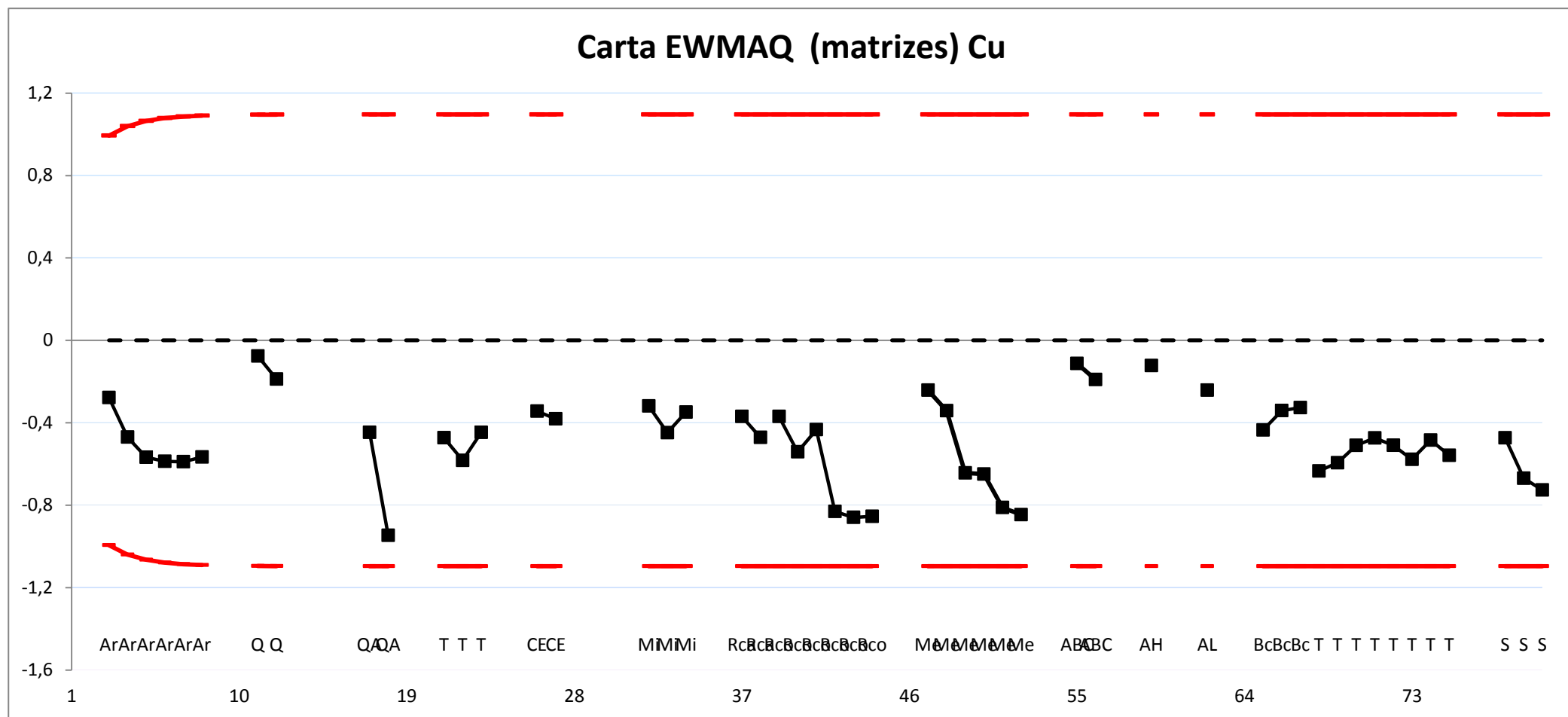


Figura D.33 - Carta EWMAQ do Cu para $\delta = 1,5$

Carta EWMAQ (matrizes) Zn

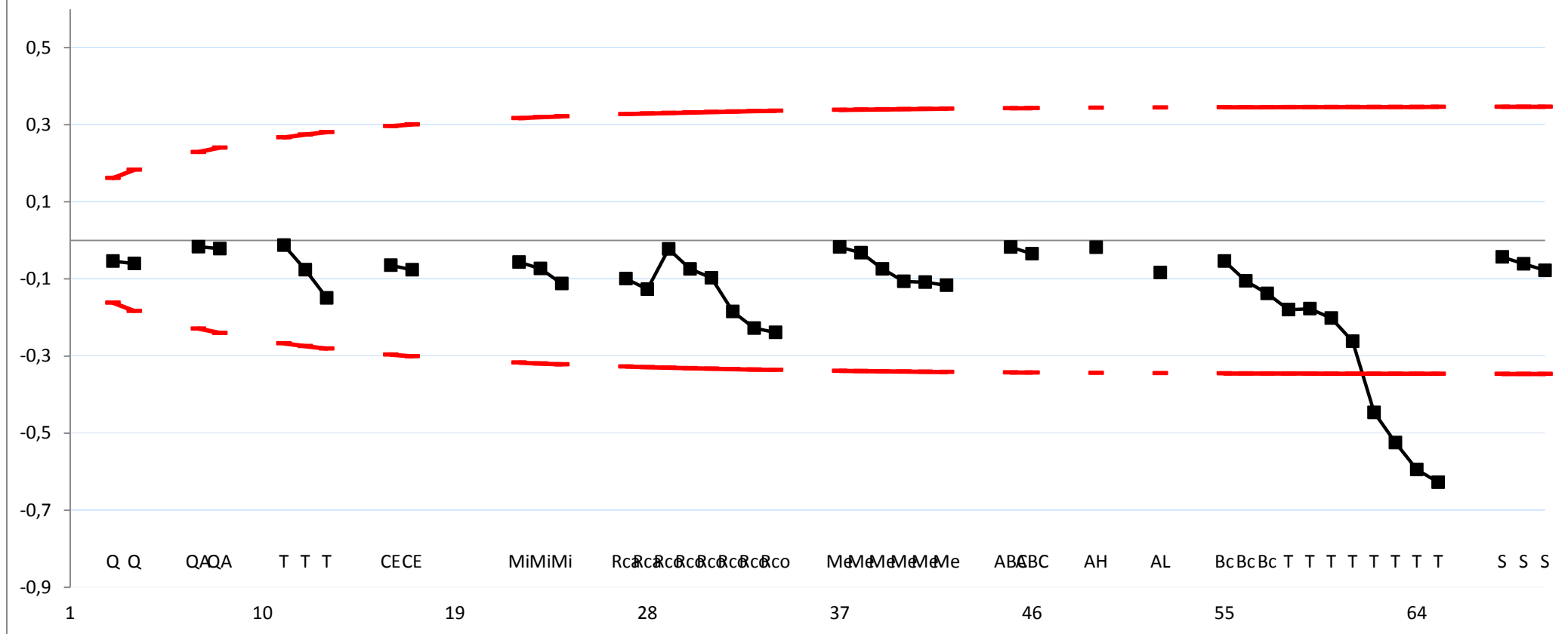
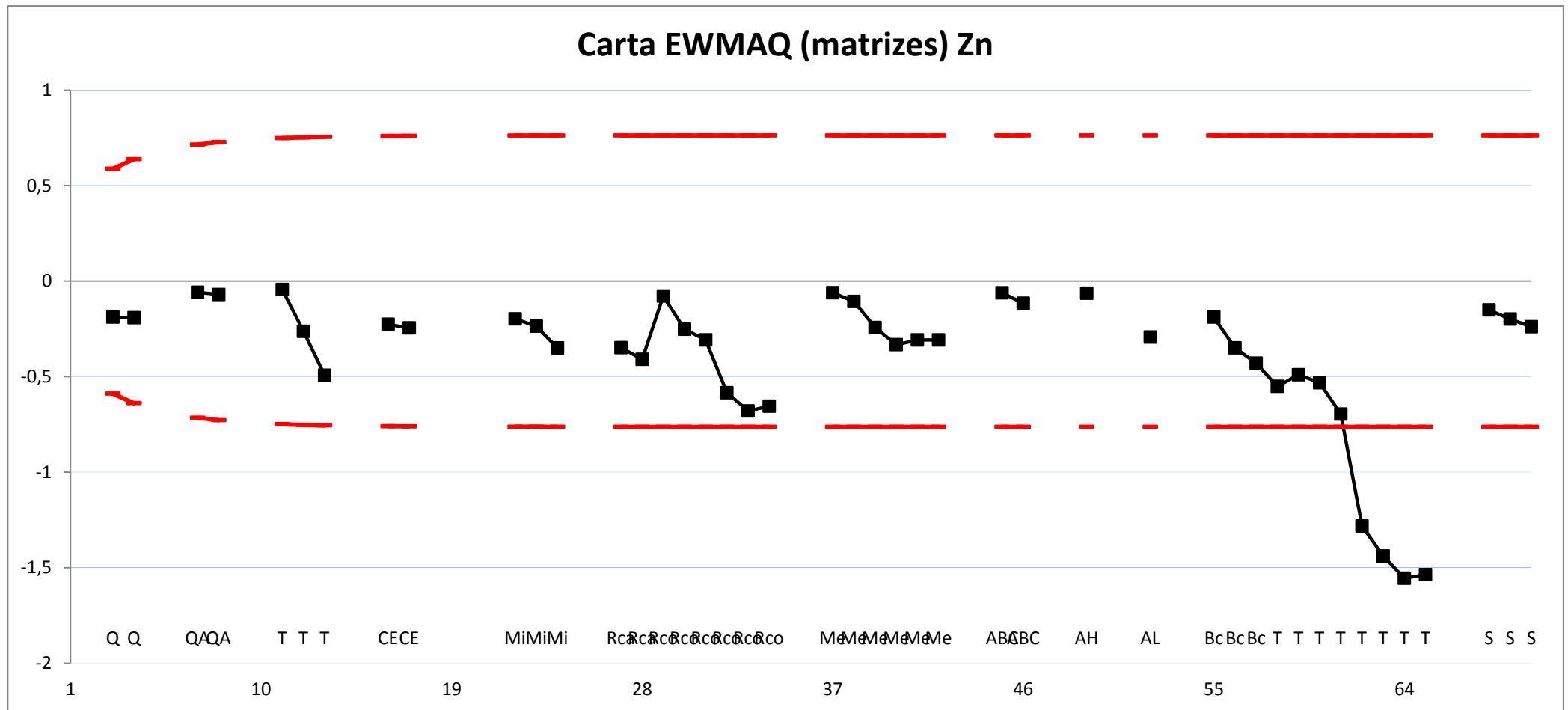


Figura D.34 - Carta EWMAQ do Zn para $\delta = 0,5$

Carta EWMAQ (matrizes) Zn



Carta EWMAQ (matrizes) Zn

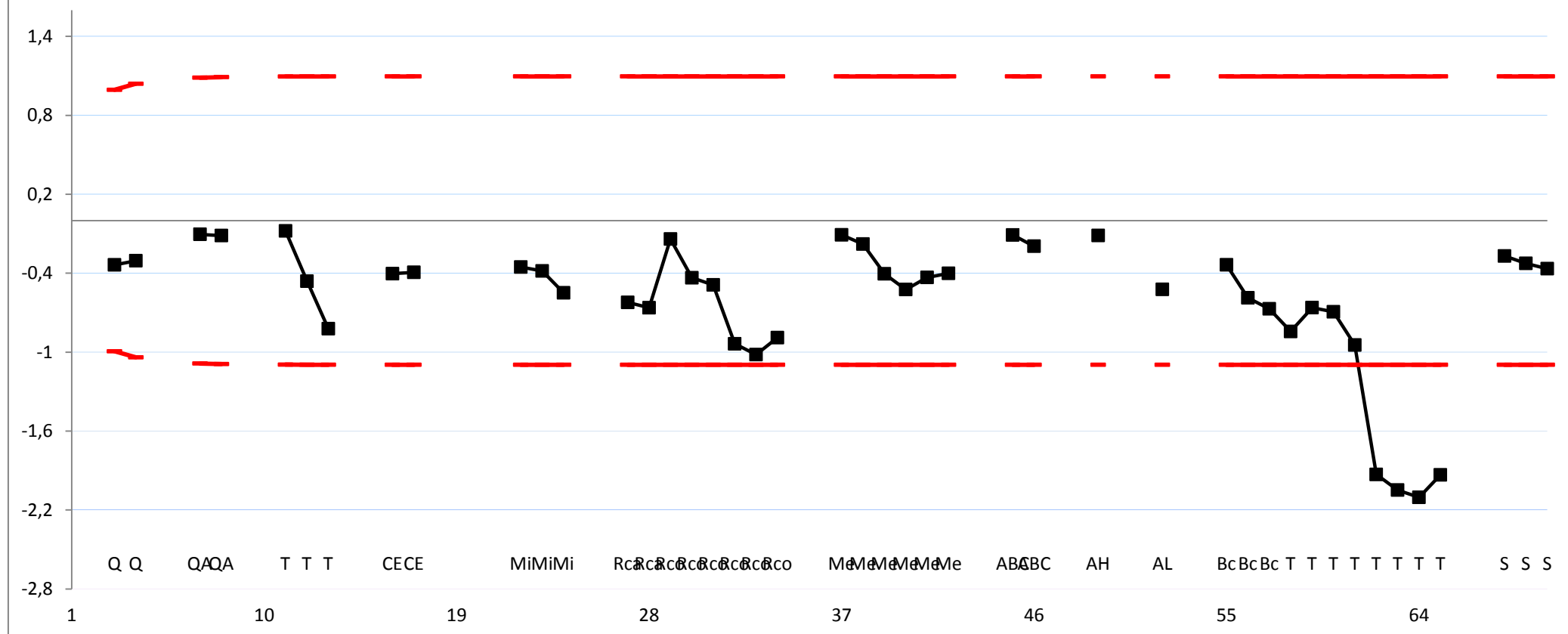


Figura D.36 - Carta EWMAQ do Zn para $\delta = 1,5$

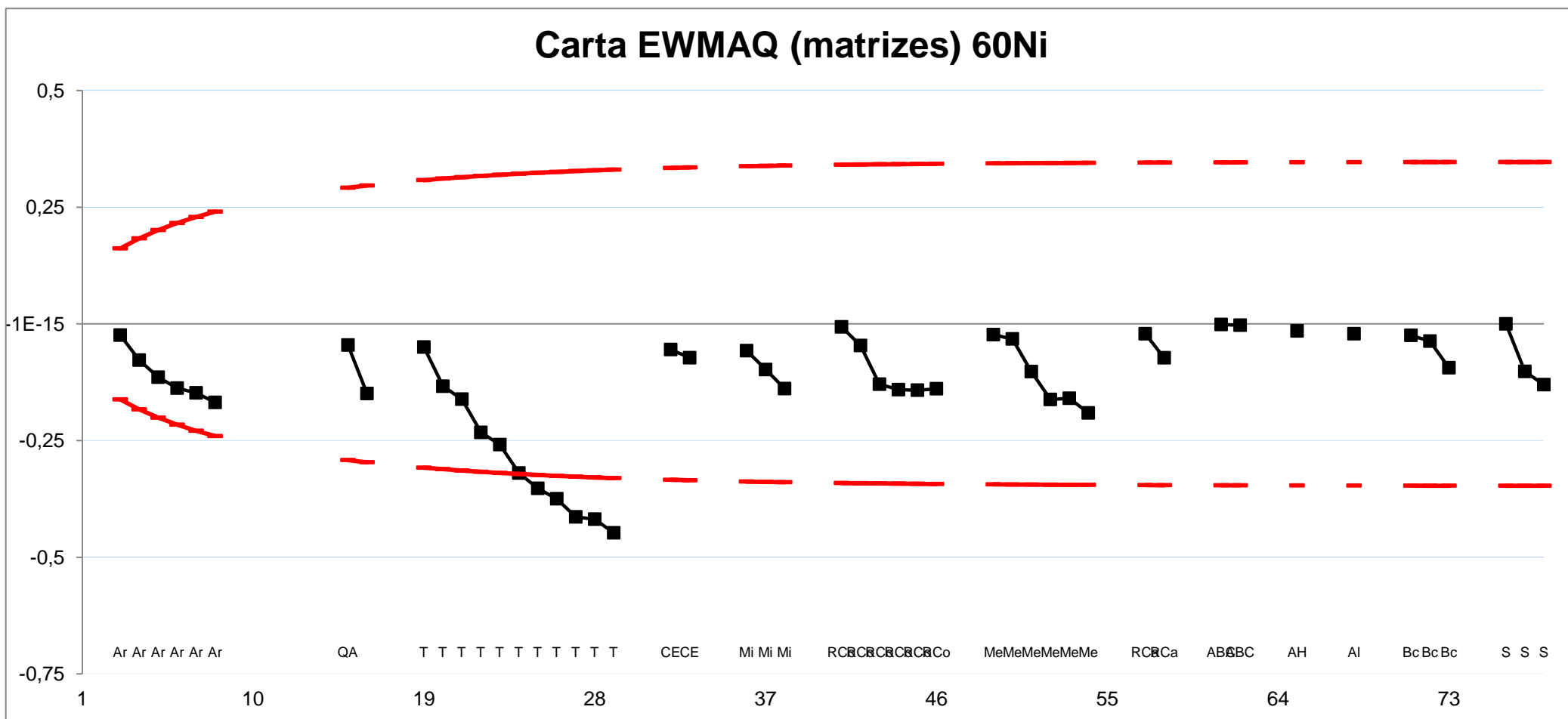


Figura D.37 - Carta EWMAQ do 60Ni para $\delta = 0,5$

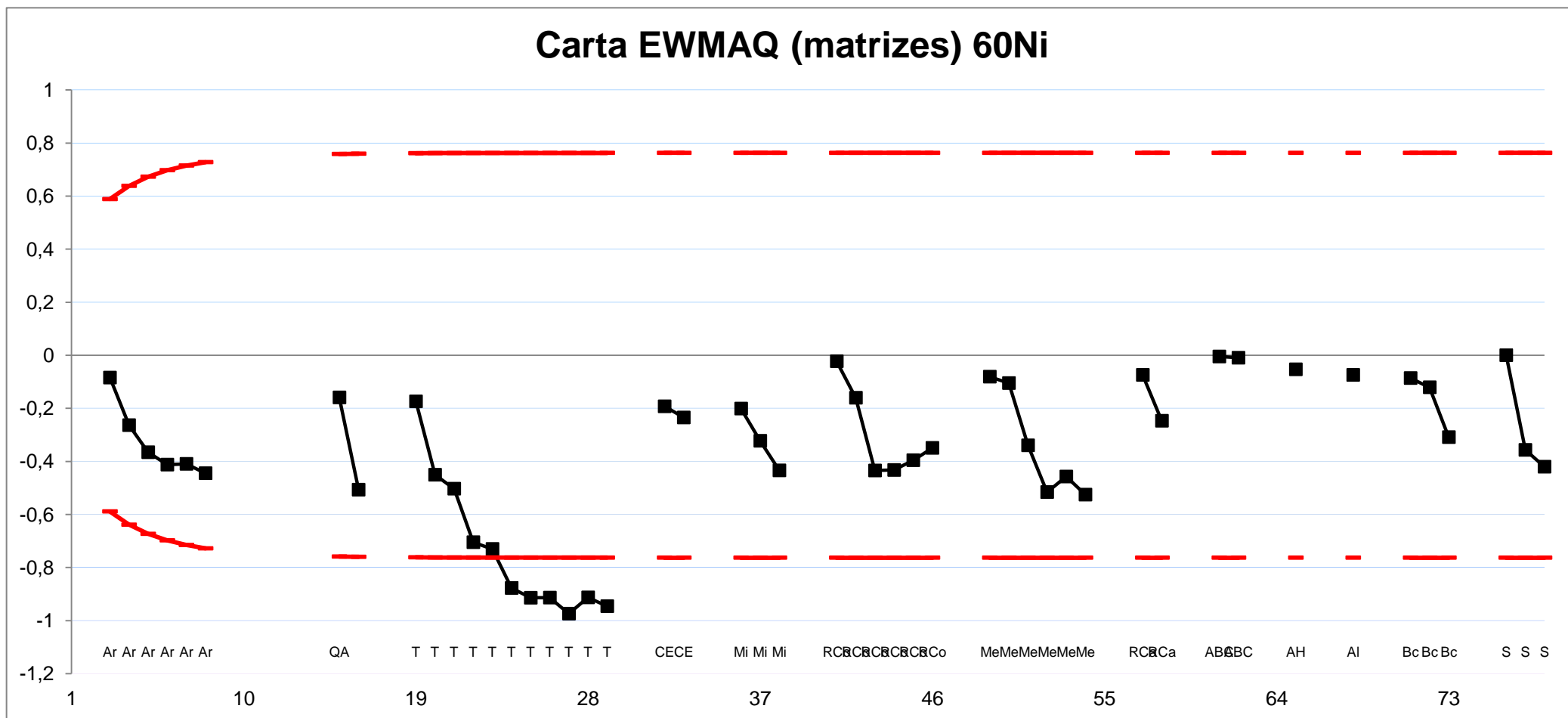


Figura D.38 - Carta EWMAQ do 60Ni para $\delta = 1$

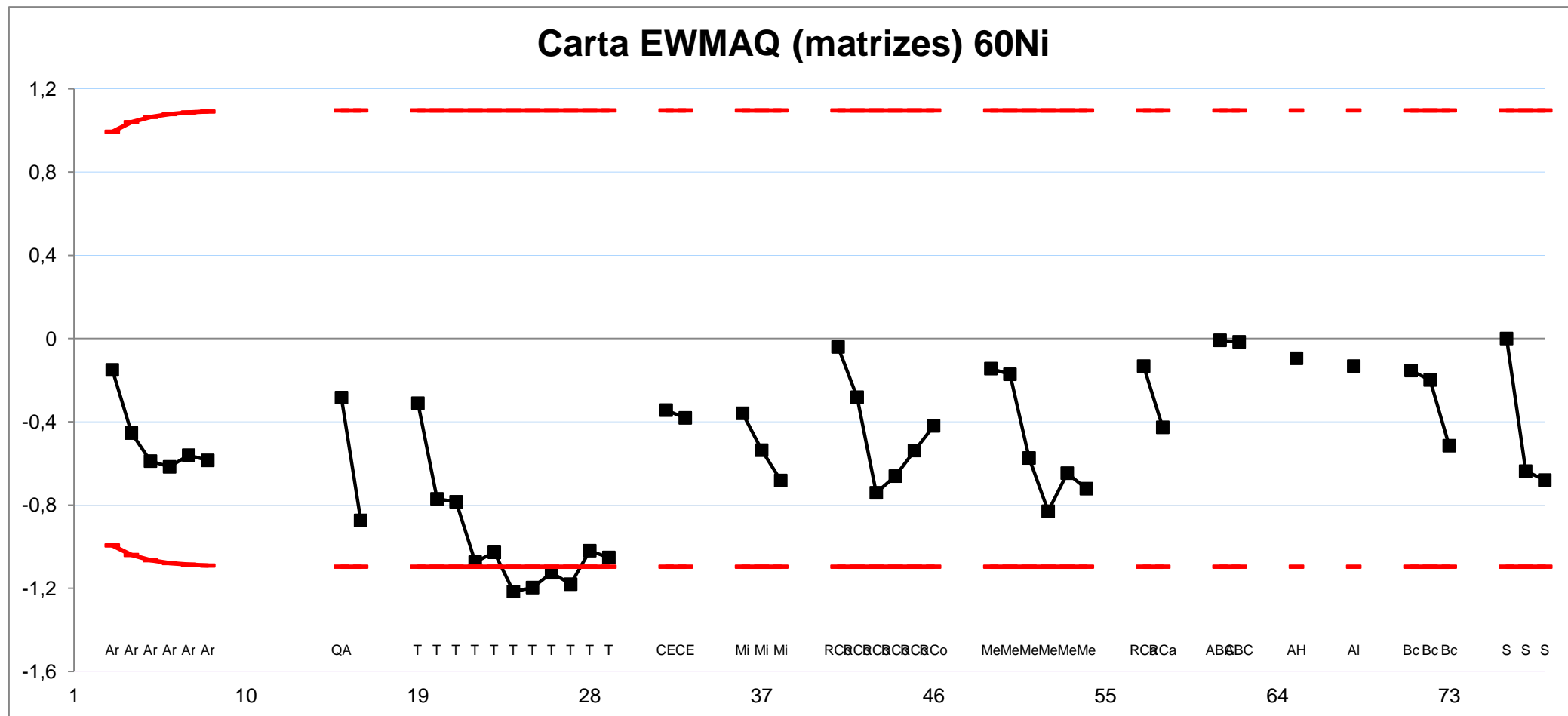


Figura D.39 - Carta EWMAQ do 60Ni para $\delta = 1,5$

Carta EWMAQ (matrizes) 111Cd

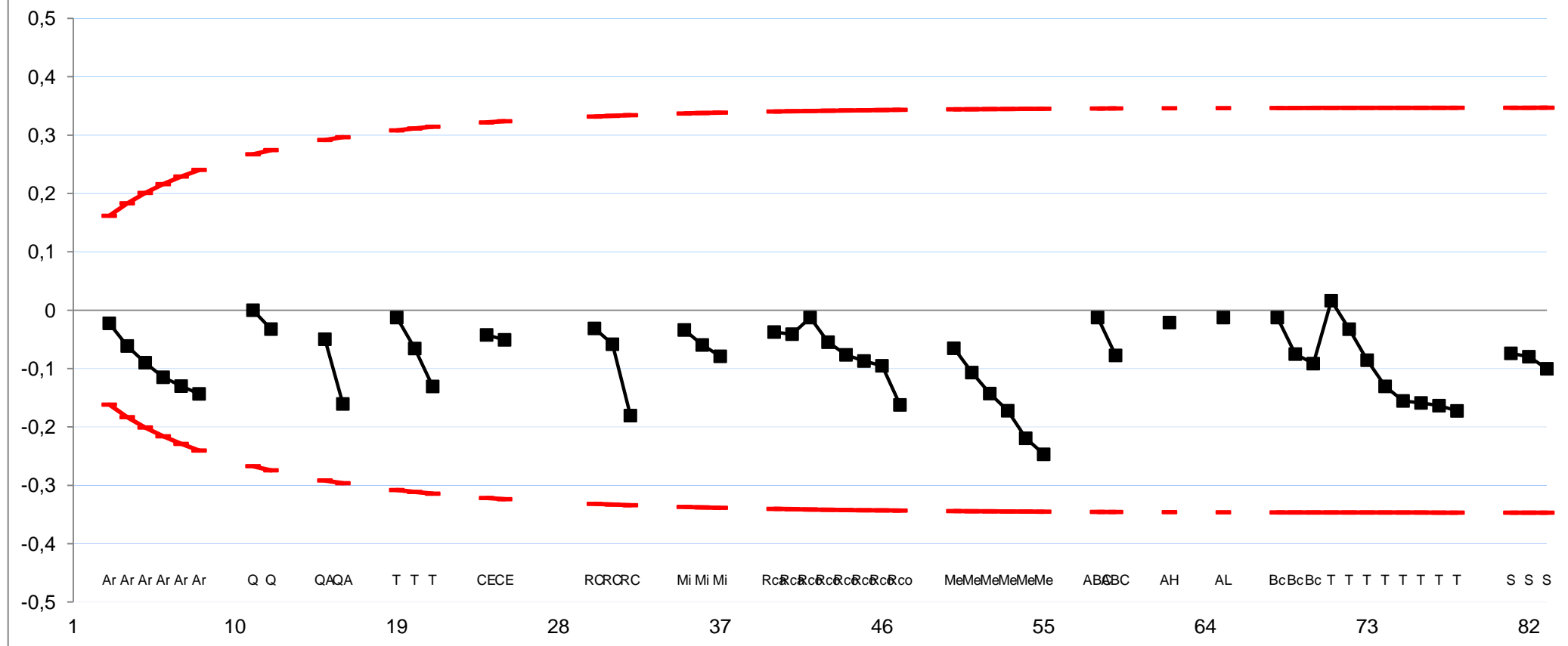


Figura D.40 - Carta EWMAQ do ^{111}Cd para $\delta = 0,5$

Carta EWMAQ (matrizes) 111Cd

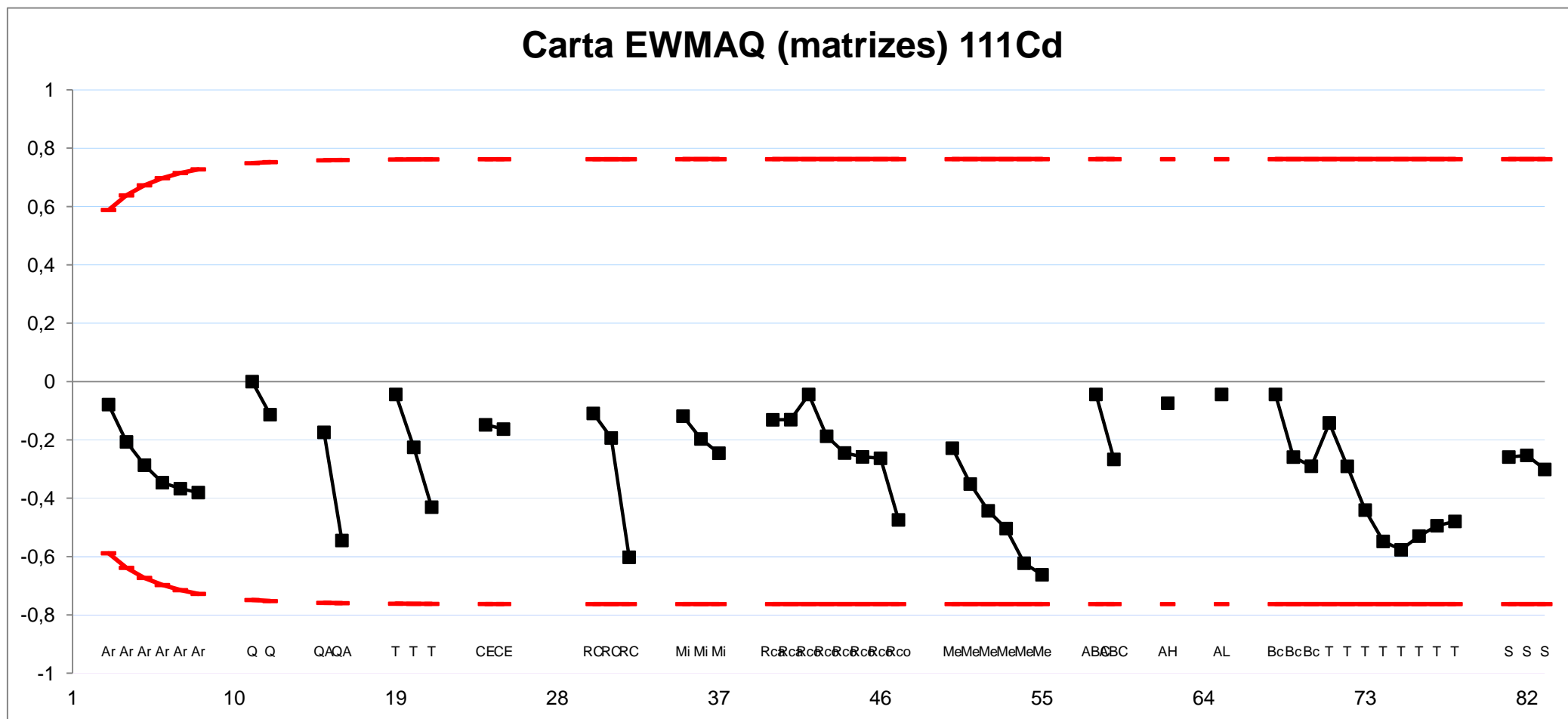


Figura D.41 - Carta EWMAQ do ^{111}Cd para $\delta = 1$

Carta EWMAQ (matrizes) 111Cd

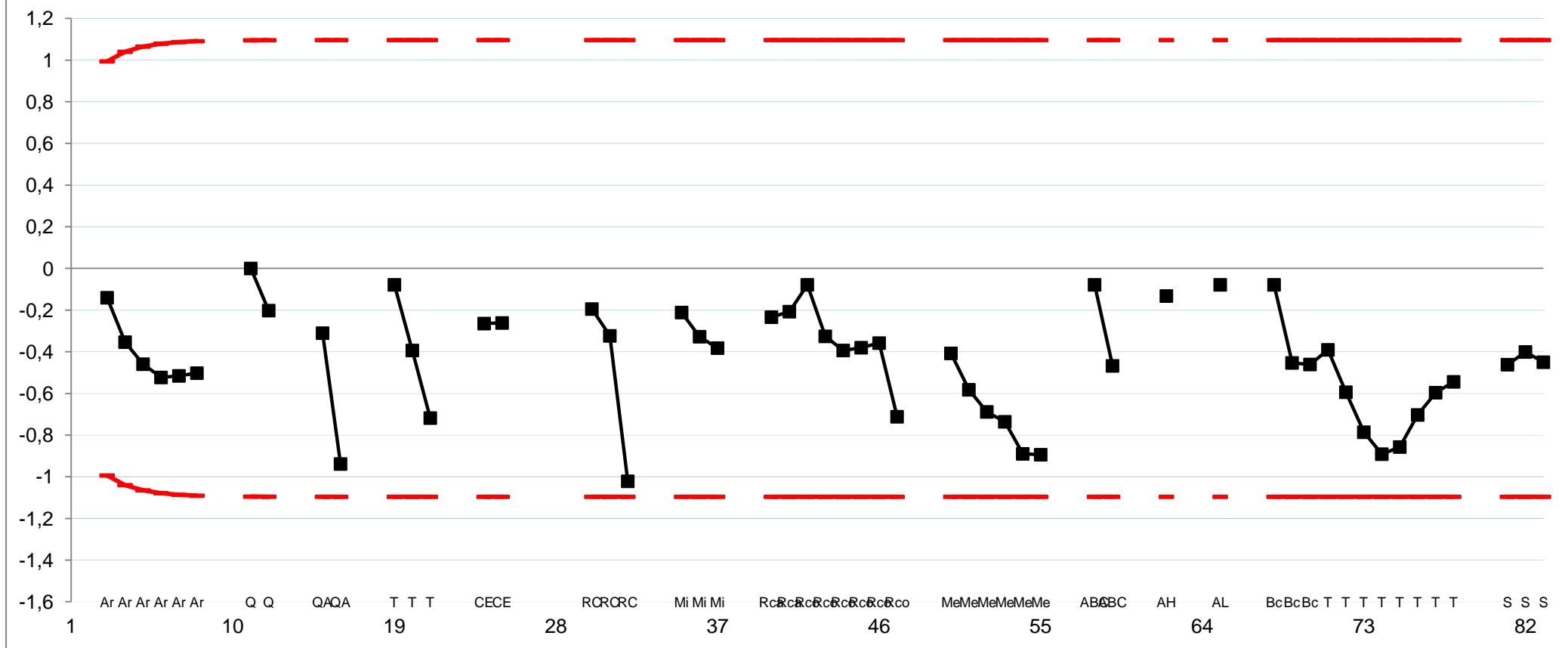


Figura D.42 - Carta EWMAQ do 111Cd para $\delta = 1,5$

Carta EWMAQ (matrizes) Sr

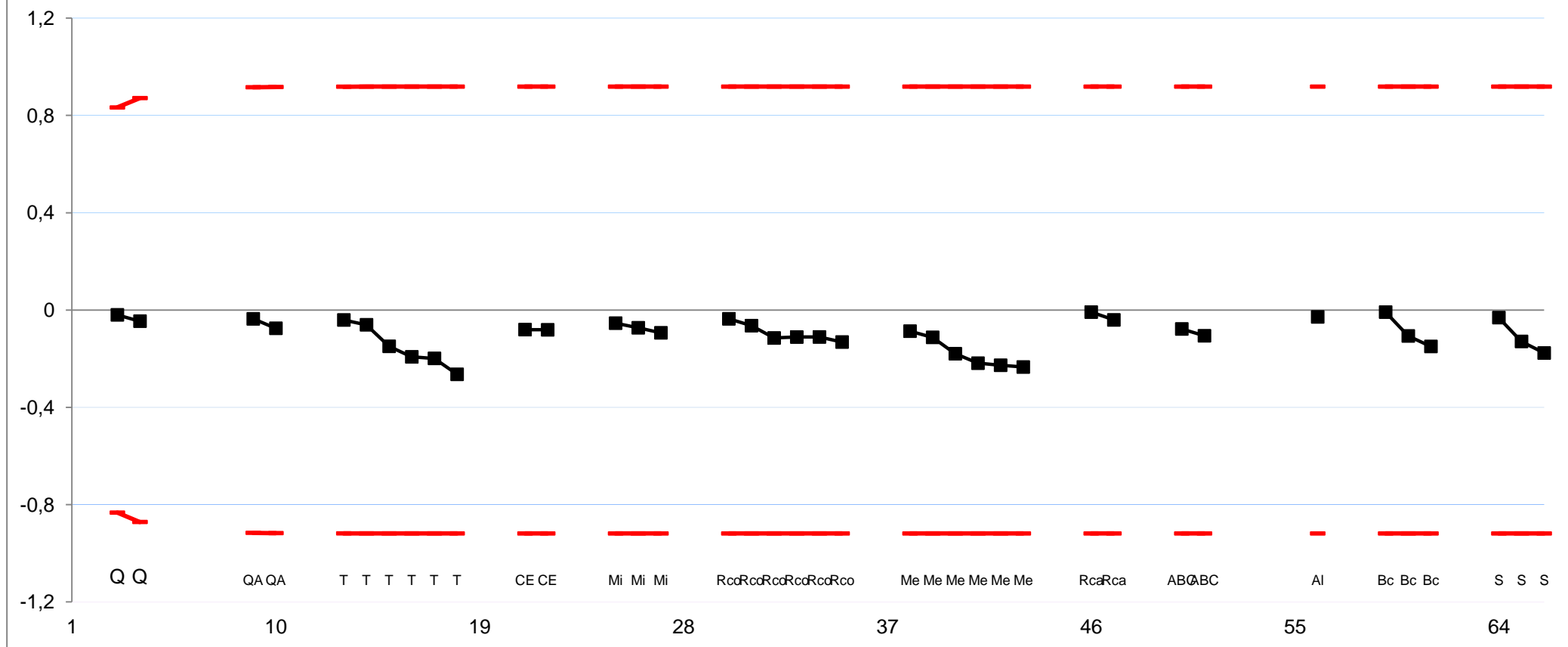


Figura D.43 - Carta EWMAQ do Sr para $\delta = 0,5$

Carta EWMAQ (matrizes) Sr

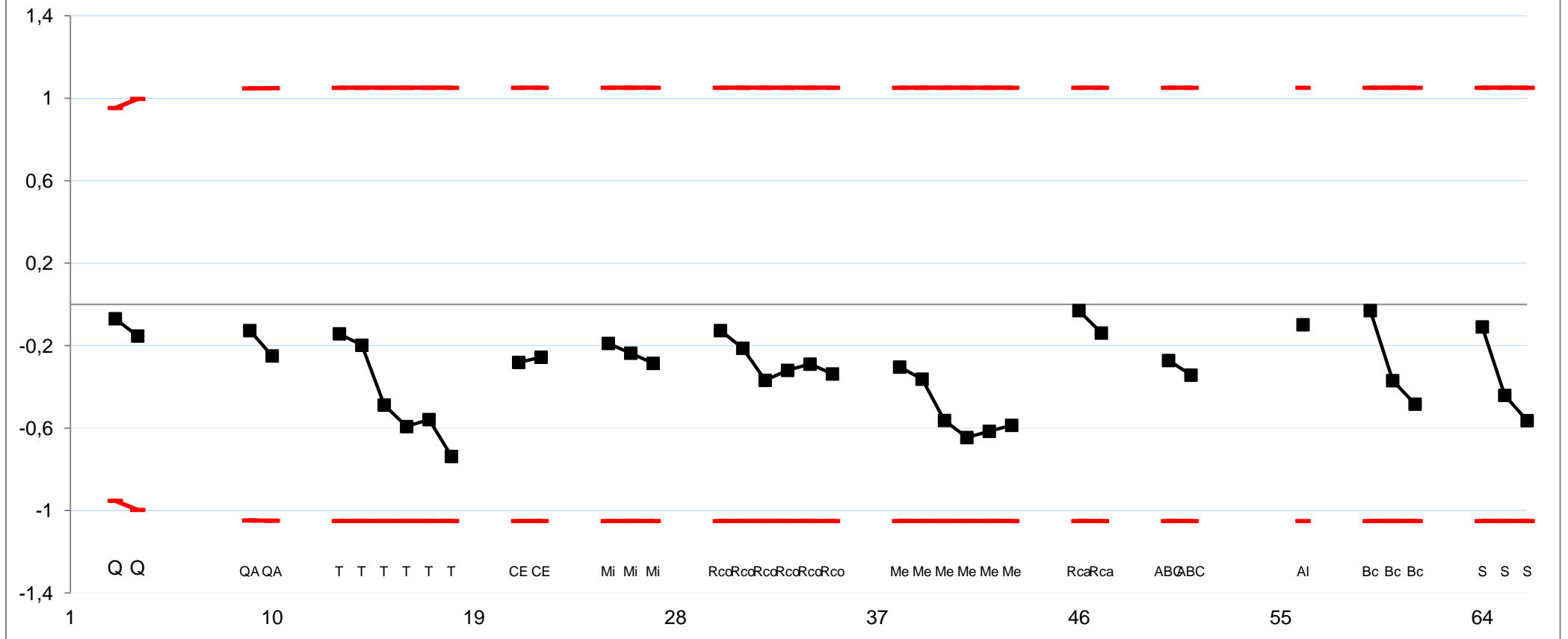


Figura D.44 - Carta EWMAQ do Sr para $\delta = 1$

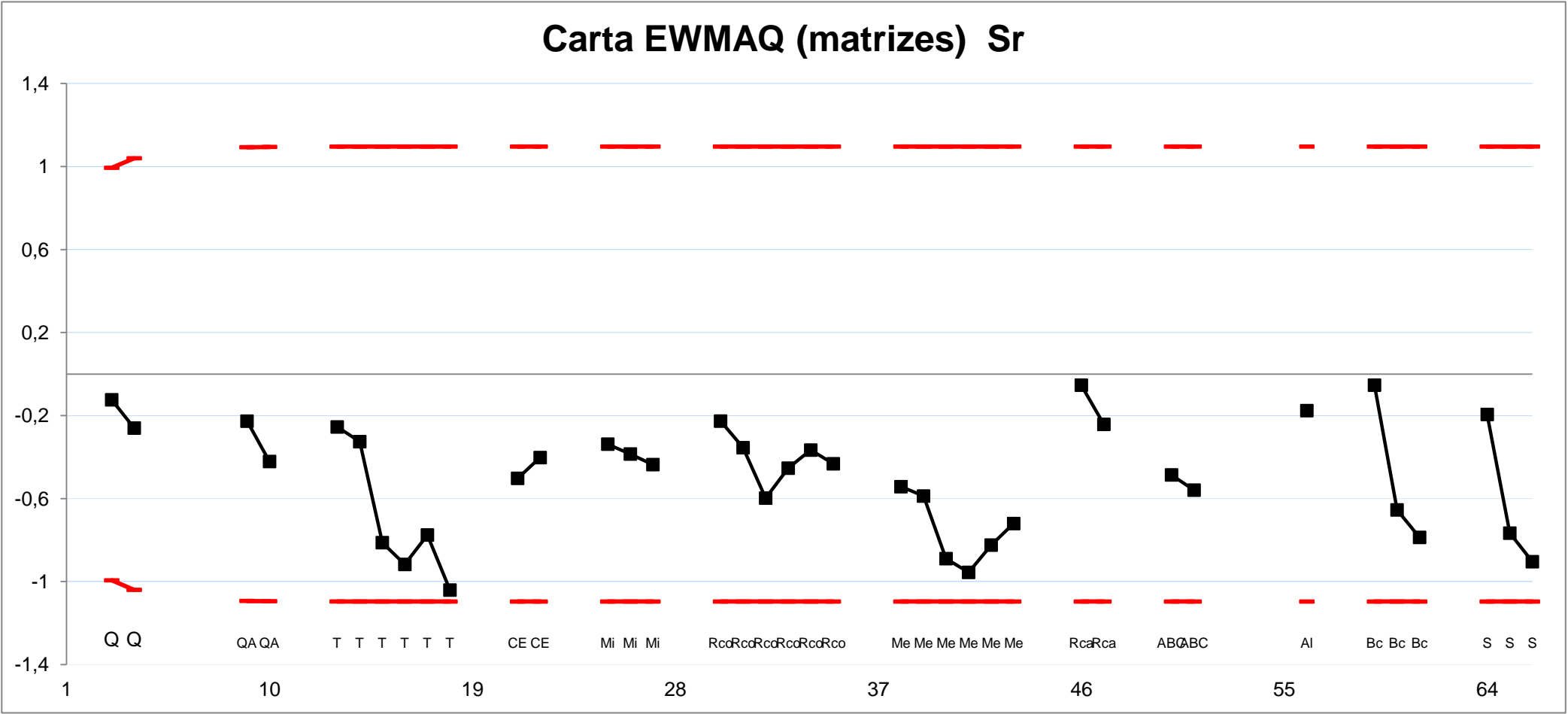


Figura D.45 - Carta EWMAQ do Sr para $\delta = 1,5$